

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**



**TESE DE DOUTORADO**

**Avaliação dos tratamentos oxidativos avançados em  
água de lavagem de biodiesel e ensaios de  
fitotoxicidade**

**Rosa Virgínia Tavares Grangeiro**

**JOÃO PESSOA – PB**

**MAIO - 2014**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DANATUREZA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**TESE DE DOUTORADO**

**Avaliação dos tratamentos oxidativos avançados em  
água de lavagem de biodiesel e ensaios de  
fitotoxicidade**

**Rosa Virgínia Tavares Grangeiro**

Tese apresentada ao Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Doutor em Química.

**Orientadora: Profa. Dra. Ilda Antonieta Salata Toscano**

**Co-Orientadora: Prof. Dr. Antônio Gouveia de Souza**

**JOÃO PESSOA – PB  
MAIO - 2014**

*G757a Grangeiro, Rosa Virgínia Tavares.*

*Avaliação dos tratamentos oxidativos avançados em água de lavagem de biodiesel e ensaios de fitotoxicidade/ Rosa Virgínia Tavares Grangeiro.-- João Pessoa, 2014.*

*84f. : il.*

*Orientadora: Ilda Antonieta Salata Toscano*

*Coorientador: Antônio Gouveia de Souza*

*Tese (Doutorado) – UFPB/CCEN*

*1. Química. 2. Água de lavagem - biodiesel. 3. Processos oxidativos avançados. 4. Ensaio de fitotoxicidade.*

## **Avaliação dos tratamentos oxidativos avançados em água de lavagem de biodiesel e ensaio de fitotoxicidade.**

Tese de Doutorado de Rosa Virginia Tavares Grangeiro aprovada pela banca examinadora em 09 de maio de 2014:

*Ilda Salata Toscano*

---

Profa. Dra. Ilda Antonieta Salata Toscano  
Orientadora/Presidente

*Antonio Gouveia de Souza*

---

Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza  
2º Orientador

*Lenilde Mérgia Ribeiro Lima*

---

Profa. Dra. Lenilde Mérgia Ribeiro Lima  
Examinadora

*Crislene Rodrigues da Silva Morais*

---

Profa. Dra. Crislene Rodrigues da Silva Morais  
Examinadora

*Cláudia de Oliveira Cunha*

---

Profa. Dra. Cláudia de Oliveira Cunha  
Examinadora

*Neide Queiroz*

---

Profa. Dra. Neide Queiroz  
Examinadora

**DEDICO!**

***Aos meus pais Jonas e Lúcia.***

***Aos meus irmãos,***

***a Bruno Leal Viana Filho e Lucas, presentes de Deus.***

**OFEREÇO!**

***Ao meu esposo Bruno Leal Viana pela dedicação, paciência e grande contribuição para a realização deste trabalho.***

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, pelas graças concedidas e amor incondicional.

Ao ProfessorDr. Antônio Gouveia de Souza, pela orientação, acolhimento e contribuição no trabalho.

À Professora Dra.Ilda Toscano, pela sua orientação, incentivo e contribuição no trabalho.

ÀProfessora Dra.Claudia Cunha pela colaboração, paciência e suas valiosas sugestões.

ÀProfessora Dra. Neide pela contribuição, sugestões e incentivo para a conclusão desse trabalho.

Ao professor Dr. José Rodrigues pelas sugestões, contribuição e palavras de apoio.

Ao grupo LEQA, Karina Beltrão, Karina Porpino, Anderson Simões, Rene, Welligton, Lucas, Levie Kátia Bichinhopela convivência amorosa e amizade.

Ao grupo LACOM,pela atenção e amizade.

À coordenação de Pós-graduação em química e, em especial, a Marcos Pequeno pela atenção e amizade.

À Capes pela bolsa concedida.

Aos meus pais Jonas e Lúcia, pelo apoio, incentivo, dedicação e confiança para construção desse sonho.

Ao meu esposo, Bruno Leal Viana pela dedicação, amor e aos meus filhos Bruno Leal Viana Filho e Lucas por tudo que representam para mim.

Aos meus irmãos, Aldo, Luciano, Tanei, Gil e Aurea, pelo amor, confiança e aos meus sobrinhos, Joyce, Basílio, Gabriel, Talles, Jonas, Betinha, Sofia, Clara, Jéssyca e Ian.

A Dona Rosário e Seu Antônio pelo companheirismo, amizade, incentivo e confiança.

Às minhas cunhadas, Jussara, Adalgisa, Frinéia, Daniela e Patrícia, pela amizade e apoio, como também aos meus cunhados Bruno Catão e Alexandre Couto.

A todos os familiares, tia Deoclécia, Neidee, em especial, à tia Zélia pelo o amor e grande colaboração para a conclusão deste trabalho.

Aos meus amigos, Joãoio, Adriana, Augusto, Maria Clara, José Roberto, Velúcia, Kadu, Arquimedes, Mirella, Tarcila, Márcia, Francisco, pela amizade e apoio.

**“A fé é a certeza daquilo que esperamos e a prova das coisas que não vemos”**

**Hebreus 11.1**

## RESUMO

Diante da crescente tendência de se explorar os biocombustíveis como a fonte de energia renovável e com menor impacto ambiental e considerando que a transesterificação pela catálise básica é a mais utilizada na purificação do biodiesel, torna-se relevante realizar tratamentos visando à reutilização da água de lavagem do biodiesel. Neste sentido, o objetivo deste trabalho foi aplicar e comparar a Fotólise (UV) seguidos dos tratamentos oxidativos avançados; UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; Fenton (Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e foto-Fenton (Fe<sup>2+</sup>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), bem como realizar ensaios de toxicidade usando sementes de alface (*lactuca sativa*), antes e após o tratamento dos efluentes. A água de lavagem foi coletada na usina de biodiesel localizada na cidade de Caetés – PE. O biodiesel obtido a partir do óleo de algodão foi lavado, sequencialmente, com duas porções de cem litros de água. Foram encontrados valores de pH de 3,8 e 3,4; a turbidez apresentou valor mínimo de 158 e máximo de 7369 UNT; a CE foi de 0,25 e 0,86; o valor mínimo de 160.000 e máximo de 184.000 mg.L<sup>-1</sup> de DQO; a DBO variou de 830 a 2.150 mg.L<sup>-1</sup> e o teor de óleos e graxas oscilaram de 2.852 a 21.761 mg.L<sup>-1</sup>, respectivamente, para água de primeira e segunda lavagem. Após a aplicação do processo por fotólise, ocorreu redução (82,6% e 72,5%) da turbidez para as águas resultantes das duas lavagens. Para a água da primeira lavagem, o tratamento por UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> resultou na melhor redução da turbidez (91,4%) e DQO (70,4%). Para a água resultante da segunda lavagem a turbidez reduziu em (84%) e a DQO em (80%), determinadas pelo processo de foto-Fenton. Através dos testes de toxicidade utilizando sementes de alface, ficou comprovado que o melhor IG% ocorreu nos tratamentos por fotólise (95,3%) e UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (92,8%).

**Palavras chave:** água de lavagem do biodiesel, processos oxidativos avançados, ensaios de fitotoxicidade.

## ABSTRACT

Given the growing trend to explore biofuels as a renewable energy source with less environmental impact and considering that the transesterification by basic catalysis is the most used in the biodiesel purification, it becomes important to perform treatments in order to reuse of wash water biodiesel. In this sense, the objective of this study was to apply and compare photolysis (UV) followed by advanced oxidation treatment; UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; Fenton (Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) and photo-Fenton (Fe<sup>2+</sup>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) as well as perform toxicity tests using lettuce seeds (*Lactuca sativa*) before and after treatment of effluents. Washing water was collected in biodiesel industry located in Caetés - PE. Biodiesel obtained from cotton oil was washed sequentially with two portions of one hundred liters of water. It was found pH values of 3.8 and 3.4; The minimum turbidity of 158 NTU and a maximum of 7.369 and EC was 0.25 and 0.86, minimum of 160,000 and maximum of 184,000 mg.L<sup>-1</sup> COD, BOD ranging 830 and 2,150 mg.L<sup>-1</sup> and the content of oils and greases varied 2,852 and 21,761 mg.L<sup>-1</sup>, respectively for first and second washing water. After application of photolysis process, reduction occurred (82.6% and 72.5%) for the water turbidity resulting from two washes. For the first rinse water, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment resulted in a reduction of turbidity (91.4%) and COD (70.4%). For water resulting from second wash, reduced turbidity (84%) and in COD (80%), determined by photo-Fenton process. Through toxicity tests using lettuce seeds, it was proven that the best IG% occurred in treatments photolysis (95.3%) and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (92.8%).

**Keywords:** biodiesel wastewater, advanced oxidation processes, phytotoxicity tests.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>i</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>ii</b>
<b>LISTA DE SIGLAS.....</b>	<b>iii</b>
<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2 OBJETIVOS .....</b>	<b>3</b>
2.1 OBJETIVO GERAL.....	3
2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	3
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>4</b>
3.1 Biodiesel.....	4
3.2 Água na purificação do biodiesel.....	11
3.3. Água e o meio ambiente.....	13
3.4 Tratamento de efluente.....	15
3.4.1 Fotólise direta com ultravioleta (UV).....	17
3.4.2 Processos Oxidativos avançados.....	18
3.4.2.1 Sistemas homogêneos.....	20
3.4.2.2 Sistemas heterogêneos.....	20
<b>3.4.3 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV.....</b>	<b>21</b>
<b>3.4.4 Processos Fenton (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>).....</b>	<b>23</b>
<b>3.4.5 Processos foto-Fenton (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>/UV).....</b>	<b>25</b>
<b>3.4.6 Parâmetros de qualidade de água.....</b>	<b>27</b>
3.4.6.1 Turbidez.....	27
3.4.6.2 Potencial hidrogeniônico (pH).....	27
3.4.6.3 Demanda bioquímica de oxigênio (DBO <sub>5</sub> ).....	28
3.4.6.4 Demanda química de oxigênio (DQO).....	29
3.4.6.5 Óleos e graxas.....	29
<b>3.4.7 Testes de toxicidade.....</b>	<b>30</b>
3.4.7.1 Estudo toxicológicos utilizando sementes.....	32
<b>4 METODOLOGIA.....</b>	<b>35</b>
4.1 Obtenção da água de lavagem do biodiesel.....	35

4.2 Caracterização das águas de lavagens do biodiesel metílico de algodão.....	36
4.2.1 pH.....	36
4.2.2 Turbidez.....	36
4.2.3 Condutividade elétrica.....	36
4.2.4 Demanda química de oxigênio (DQO).....	36
4.2.5 Demanda bioquímica de oxigênio (DBO <sub>5</sub> ).....	37
4.2.6 Óleos e graxas.....	37
4.3 Avaliação dos tratamentos oxidativos avançados.....	37
4.3.1 Fotólise (UV).....	38
4.3.2 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV.....	40
4.3.3 Fenton (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> ) e foto-Fenton (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> /UV).....	40
4.4 Determinação dos testes de toxicidade.....	41
<b>5 RESULTADO E DISCUSSÃO.....</b>	<b>43</b>
5.1 Caracterização das águas provenientes da purificação do biodiesel.....	43
5.2 Tratamentos das águas provenientes da purificação do biodiesel.....	45
5.3 Testes de toxicidade.....	51
<b>6 CONCLUSÕES.....</b>	<b>54</b>
<b>7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>55</b>
<b>8 REFERÊNCIAS.....</b>	<b>56</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Reação de transesterificação do triacilglicerídeo.....	<b>6</b>
<b>Figura 2.</b> Potencial na redução percentual da emissão de gases de efeito estufa pelo uso de biocombustíveis.....	<b>9</b>
<b>Figura 3.</b> Recuperação do metanol e a purificação da glicerina no processo industrial.....	<b>10</b>
<b>Figura 4.</b> Produção de biodiesel, na planta piloto do Cetene.....	<b>35</b>
<b>Figura 5.</b> Reator utilizado nos tratamentos oxidativos avançados....	<b>39</b>
<b>Figura 6.</b> Valores da turbidez por fotólise das águas de lavagens provenientes da purificação do biodiesel.....	<b>45</b>
<b>Figura 7.</b> Valores da demanda química de oxigênio por fotólise das águas de lavagens provenientes da purificação do biodiesel.....	<b>46</b>
<b>Figura 8.</b> Valores da turbidez por UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , Fenton e foto-Fenton da água proveniente da primeira lavagem do biodiesel.....	<b>47</b>
<b>Figura 9.</b> Valores da turbidez por UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , Fenton e foto-Fenton da água proveniente da segunda lavagem do biodiesel.....	<b>48</b>
<b>Figura 10.</b> Valores da demanda química de oxigênio por UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , Fenton e foto-Fenton da água proveniente da primeira lavagem do biodiesel.....	<b>46</b>
<b>Figura 11.</b> Valores da demanda química de oxigênio por UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , Fenton e foto-Fenton da água proveniente da segunda lavagem do biodiesel.....	<b>50</b>
<b>Figura 12.</b> Índice de germinação (IG%) da água resultante da segunda lavagem do biodiesel (AG II), do controle positivo (CP) e das águas tratadas por fotólise, UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , Fenton e foto-Fenton.....	<b>52</b>

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Potencial de oxidação eletroquímica de diferentes oxidantes.....	<b>19</b>
<b>Tabela 2.</b> Sistemas típicos de processos oxidativos avançados...	<b>19</b>
<b>Tabela 3.</b> Planejamento fatorial $2^2$ para os experimentos $H_2O_2/UV$ .....	<b>39</b>
.....	
<b>Tabela 4.</b> Planejamento fatorial $2^2$ para os experimentos $H_2O_2/Fe^{2+}$ e $H_2O_2/Fe^{2+}/UV$ .....	<b>40</b>
<b>Tabela 5.</b> Caracterização das águas provenientes da purificação do biodiesel.....	<b>43</b>

## LISTA DE SIGLAS

<b>ANP</b>	Agência Nacional de Petróleo
<b>CE</b>	Condutividade Elétrica
<b>CP</b>	Controle Positivo
<b>CO</b>	Monóxido de Carbono
<b>DBO</b>	Demanda Bioquímica de Oxigênio
<b>DQO</b>	Demanda Química de Oxigênio
<b>EPA</b>	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
<b>HAPs</b>	Hidrocarbonetos Poliaromáticos
<b>IG</b>	Índice de Germinação
<b>NOx</b>	Óxidos de Nitrogênio
<b>POAs</b>	Processos Oxidativos Avançados
<b>SO<sub>2</sub></b>	Dióxido de Enxofre
<b>TOG</b>	Teor de óleos e Graxas
<b>UV</b>	Fotólise
<b>VOCs</b>	Compostos Orgânicos Voláteis

## **1 INTRODUÇÃO**

Nos últimos 200 anos a dependência tecnológica do petróleo criou muitos efeitos colaterais indesejados causando impactos a vida humana e ao meio ambiente. Além disso, a produção de resíduos não gerenciados é enorme e cada vez mais difícil de lidar (SUKKASEM et al., 2011). Dessa forma, os biocombustíveis surgem como alternativa em relação ao petróleo e seus derivados, já que sua produção leva a uma diminuição considerável de poluentes (GOLDEMBERG, 2003).

Segundo Mota (2009), o biodiesel contribui para o ciclo do carbono na atmosfera e por isto é considerado renovável, já que o CO<sub>2</sub> emitido durante a queima é reabsorvido pelas plantas que irão produzi-lo, causando um impacto muito menor no aquecimento do planeta, diminuindo assim, as emissões de CO<sub>2</sub>.

A substituição total ou parcial de combustíveis de origem fóssil, a exemplo do óleo diesel, sempre teve um claro apelo ambiental, pois é de domínio público que as emissões derivadas de seu uso geram um aumento na concentração atmosférica dos gases causadores do efeito estufa, chuva ácida e redução da camada de ozônio (VASCONCELLOS, 2002).

Durante a etapa de purificação do biodiesel são retirados resíduos de glicerina, sabões e ácidos graxos. Essa purificação é feita pela lavagem do produto, seguida por filtração e secagem do biodiesel. Assim, as águas de lavagem contêm basicamente resíduos de sabões de sódio ou potássio, além dos ácidos graxos, glicerina, alcoóis (metanol ou etanol) e outros contaminantes (NOUREDDINI, 2001).

Um dos principais inconvenientes na produção do biodiesel, pelo processo de catálise alcalina, é a geração de grandes quantidades de efluentes. Alternativamente ao uso da água, a

lavagem pode ser feita empregando adsorventes ou resinas de troca iônica.

Novas rotas de transesterificação, como por exemplo, o uso de catalisadores enzimáticos empregando lipases extracelulares pode ser utilizado na tentativa de superar os problemas que estão associados à catálise homogênea alcalina, pois o biodiesel obtido enzimaticamente poderia ser usado diretamente sem a necessidade de nenhuma purificação. Entretanto, mesmo com os mais recentes avanços tecnológicos no sentido de se obter biodiesel que não exija purificação através da lavagem com água, estes ainda são economicamente inviáveis (DABDOUB et al., 2009).

Em geral, utilizando métodos tradicionais de lavagem, para cada litro de biodiesel produzido, são necessários, no mínimo, 3 litros de água de lavagem. As águas resultantes do processo de lavagem apresentam-se quimicamente inadequadas para serem lançadas a qualquer corpo hídrico (DE BONI et al., 2007).

Levando-se em consideração que a etapa de lavagem do biodiesel é uma das mais importantes e também uma das mais críticas, fica clara a importância de se caracterizar e tratar as águas resultantes do processo de lavagem, a fim de serem descartadas sem causar efeitos danosos aos corpos hídricos. Portanto, como uma alternativa eficiente para o tratamento desses efluentes surge os processos oxidativos avançados (POAs) que tem por finalidade substituir ou complementar técnicas convencionais de degradação de poluentes químicos mais persistentes como a incineração, a digestão anaeróbia e o tratamento físico-químico convencional (HOFFMANN et al., 1995; LEGRINI et al., 1993).

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVOS GERAL**

Este trabalho objetivou aplicar e comparar a Fotólise (UV) seguida dos tratamentos oxidativos avançados UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; Fenton(Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e foto-Fenton(Fe<sup>2+</sup>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) na água de lavagem do biodiesel.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- ✓ Caracterizar as águas da primeira e segunda lavagem do biodiesel metílico de algodão em relação a: pH, turbidez, condutividade elétrica (CE), demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO<sub>5</sub>) e óleos e graxas.
  
- ✓ Avaliar a eficiência dos processos oxidativos avançados das águas da primeira e segunda lavagem em relação a: demanda química de oxigênio (DQO), turbidez e aos ensaios toxicológicos.
  
- ✓ Realizar ensaios de toxicidade usando sementes de alface (*lactuca sativa*), antes e após o tratamento dos efluentes.

### **3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1 BIODIESEL**

Devido à elevada energia consumida no mundo industrializado e aos problemas ambientais causados pelo uso de combustíveis de origem fóssil, bem como fortes incentivos governamentais para o aumento da utilização de energias renováveis em muitos países, justificam-se as perspectivas para a expansão das fontes renováveis com menor impacto ambiental (KNOTHE, 2010; HOEKMAN et al., 2012), surgindo assim, o biodiesel como alternativa à substituição de combustível proveniente do petróleo (RAMÍREZ-VERDUZCO, 2013).

De acordo com ANP (2011), o biodiesel é definido como combustível derivado de biomassa renovável para uso em motores de geração interna ou, conforme regulamentos, para outro tipo de geração de energia que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil.

Enfim, o biodiesel para ser comercializado deverá atender às especificações estabelecidas pelas agências regulamentadoras. No Brasil, o órgão responsável por estabelecer as especificações e por fiscalizar as atividades relativas à produção, controle de qualidade, distribuição, revenda e comercialização do biodiesel e das misturas com diesel é a ANP. A Resolução ANP Nº 7 de 2008 apresenta as especificações para o biodiesel comercializado em todo o território nacional (ANP, 2011).

Muitas estratégias foram traçadas pelo ministério brasileiro, dentre elas, foi criado o Programa Brasileiro de Desenvolvimento Tecnológico do Biodiesel (PROBIODIESEL) que visa à gradual substituição do diesel proveniente do petróleo pelo biodiesel. Em 2005, a fabricação do biodiesel chegou a dois milhões de litros, deixando de importar 4,4 bilhões de litros de diesel, resultando em

um impacto positivo de US\$ 2,6 bilhões na balança comercial (ALÉM DE ECONOMIA, 2011).

Segundo Muniz (2011), o B5 (mistura composta de 5% de biodiesel e 95% de diesel) deveria vigorar a partir janeiro de 2013, mas a regra foi antecipada para 2010. No primeiro semestre de 2010, a produção de biodiesel no país cresceu 64% em relação ao mesmo período de 2009, passando de 807 milhões de litros para 1,3 bilhão, aumentando em 11% o consumo total do biocombustível.

A produção nacional do biodiesel até maio de 2013 foi superior a 1,15 bilhão de litros. A região Centro-Oeste manteve-se como líder do ranking de produção, com quase 494 milhões de litros, seguida pelas regiões Sul, com 381 milhões de litros, e Nordeste, com 134 milhões. Atualmente o Rio Grande do Sul respondeu por 29% do volume total produzido, seguido por Goiás 21% e Mato Grosso 16% (ANP, 2013).

Como matéria prima para a produção nacional do biocombustível, o óleo de soja respondeu a 71% de todo o biodiesel fornecido, seguido do sebo bovino com 20% (ANP, 2013).

Segundo Rocha (2009), a exploração nacional é de menos de um terço de sua área agricultável, o que constitui a maior fronteira para expansão agrícola do mundo. O potencial é de cerca de 150 milhões de hectares, sendo 90 milhões referentes às novas fronteiras, e outros 60 referentes às terras de pastagens que podem ser convertidas em exploração agrícola em curto prazo. O Programa Biodiesel visa à utilização apenas de terras inadequadas para o plantio de gêneros alimentícios.

O Brasil por se situar em uma região tropical, com altas taxas de luminosidade e temperaturas médias anuais, apresenta grandes vantagens agrônômicas. Associada à disponibilidade hídrica e regularidade de chuvas, torna-se o país com maior potencial para produção de energia renovável (BIODIESELBR, 2011).

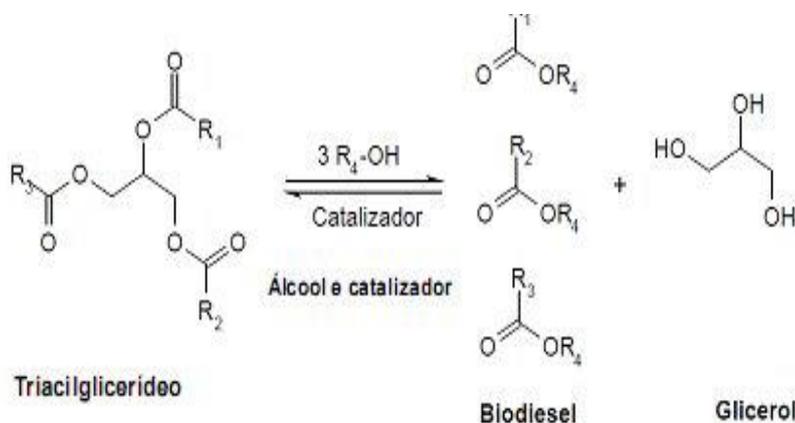
Por apresentar uma grande variedade de grãos e uma extensa criação de animais bovinos, o Brasil vem se destacando cada vez mais no cenário mundial do biodiesel. Em consequência desses potenciais, o Governo Federal intensificou as discussões sobre a produção e uso do biodiesel, sendo efetuados vários estudos por comissões interministeriais em parceria com universidades e centros de pesquisa.

O biodiesel pode ser obtido a partir de óleos vegetais extraídos de diferentes oleaginosas, além de gordura animal e algas por meio da reação de transesterificação (HOEKMAN et al., 2012).

Do ponto de vista químico, o óleo vegetal usado na produção de biodiesel é um triglicerídeo, ou seja, um triéster derivado da glicerina. O processo global de transesterificação de óleos vegetais e gorduras é uma sequência de três reações reversíveis e consecutivas, em que os monoglicerídeos e os diglicerídeos são os intermediários (KAPILAN et al., 2009).

Sob ação de um catalisador o óleo sofre uma transesterificação formando três moléculas de ésteres metílicos ou etílicos dos ácidos graxos, que constituem o biodiesel em sua essência, e libera uma molécula de glicerina (MOTA et al., 2009).

Figura 1 - Reação de transesterificação do triacilglicerídeo.



Fonte: SUAREZ et al., (2007).

Dentre os combustíveis renováveis mais promissores, o biocombustível se destaca por ser uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, produzido pela reação de um óleo ou gordura com um álcool, na presença de um catalisador. Podendo ser utilizado puro ou em misturas com o diesel em motores ciclo diesel, sendo, em alguns aspectos, comparativamente menos poluente que o diesel (BEATRIZ et al., 2011).

Os processos químicos utilizados para obtenção do biodiesel envolvem reações de transesterificação que ocorrem quando triglicerídeos reagem com álcool de cadeia curta, na presença de catalisadores ácidos (MEHER et al., 2006; HELWANI et al., 2009), básicos (FERRARI et al., 2005; KAPILAN et al., 2009), heterogêneos (SILVA et al., 2008; CALAND et al., 2009) e enzimáticos (KAPILAN et al., 2009).

Na esterificação pelo processo de catálise ácida, os ácidos mais comumente utilizados são ácido sulfônico ou sulfúrico. Nessa reação, o rendimento obtido é muito elevado (99%), mas a reação é lenta, sendo necessárias temperaturas elevadas (acima de 100 °C) e mais de 3 horas para alcançar o rendimento (FUDUKA et al., 2001; GERPEN, 2005; ZHENG et al., 2006).

O processo de produção do biodiesel pela transesterificação por catálise básica usando a rota metílica é a mais atrativa sob o ponto de vista industrial por ser rápida e mais econômica. Os catalisadores mais comumente utilizados nessa reação são o NaOH e o KOH (BERRIOS et al., 2010).

Os catalisadores heterogêneos ácidos, os quais promovem reações de alcoólise e triacilgliceróis e de esterificação dos ácidos graxos livres, surgem como substitutos dos catalisadores homogêneos básicos, apresentando vantagens, tais como: redução no processo de purificação do biodiesel e a possibilidade de reutilização durante a produção desse biocombustível (XIE et al., 2007).

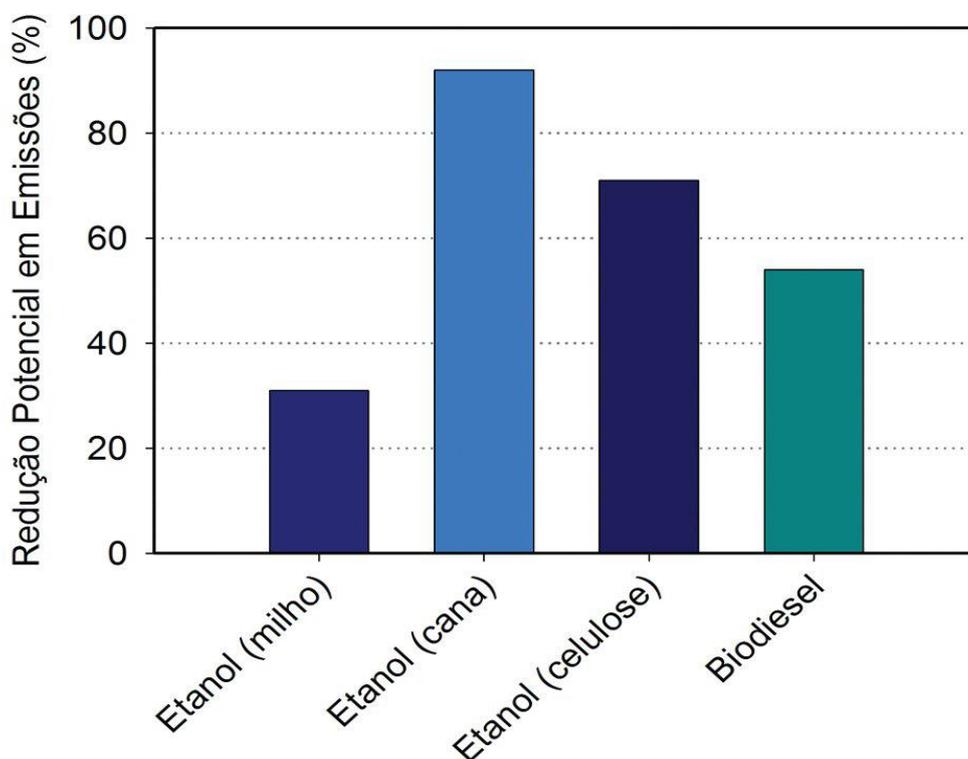
Na catálise enzimática, não ocorrem reações de formação dos subprodutos. Com isso, não é necessário que se lave o biodiesel para sua a purificação. Esse método apresenta como vantagens: inexistência do rejeito alcalino, menor número de contaminantes, maior seletividade e bom rendimento. A desvantagem desse processo é a inviabilidade devido seu alto custo. A imobilização de enzimas permite a sua reutilização barateando o processo. Assim, vêm sendo desenvolvidas muitas rotas de transesterificação usando como enzimas lipases imobilizadas (BELAFI et al., 2002; ISO et al., 2001).

De acordo com alguns autores (WANG et al., 2000; OLIVEIRA e COSTA, 2002; BIODIVERSIDADE, 2009; TECBIO, 2009), o biodiesel como combustível apresenta vantagens e desvantagens. Como vantagens podem ser citadas: apresenta características necessárias para substituir o óleo diesel possibilitando sua utilização em motor a diesel, além disso, é biodegradável, possui um alto valor energético, contendo baixos níveis de enxofre e compostos aromáticos, o que proporciona uma combustão limpa e sem a formação de  $\text{SO}_2$  (DIAS et al., 2008; CANDEIA et al., 2009).

Como desvantagens citam-se, menor poder calorífico, mas esta desvantagem é bastante pequena, em torno de 5%, em relação ao diesel convencional, ocorre cristalização em baixas temperaturas, o elevado custo de produção quando comparado ao diesel, além da baixa estabilidade oxidativa (DIAS et al., 2008).

Em comparação ao diesel proveniente do petróleo (petrodiesel), o biodiesel é um combustível ambientalmente limpo, pois além de ser biodegradável e não ser tóxico reduz as emissões de poluentes atmosféricos e material particulado, conforme Figura 2.

Figura 2 – Potencial na redução percentual da emissão de gases de efeito estufa pelo uso de biocombustíveis.



Fonte: VICHI E MANSOR (2009).

Apesar de ser considerado ambientalmente limpo, dependendo da composição química do biodiesel em relação ao diesel comum a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA), em 2002, alertava que a taxa de emissão de NO<sub>x</sub> (também responsáveis pelas chuvas ácidas) pode aumentar entre 10% a 25% (VICHI e MANSOR, 2009).

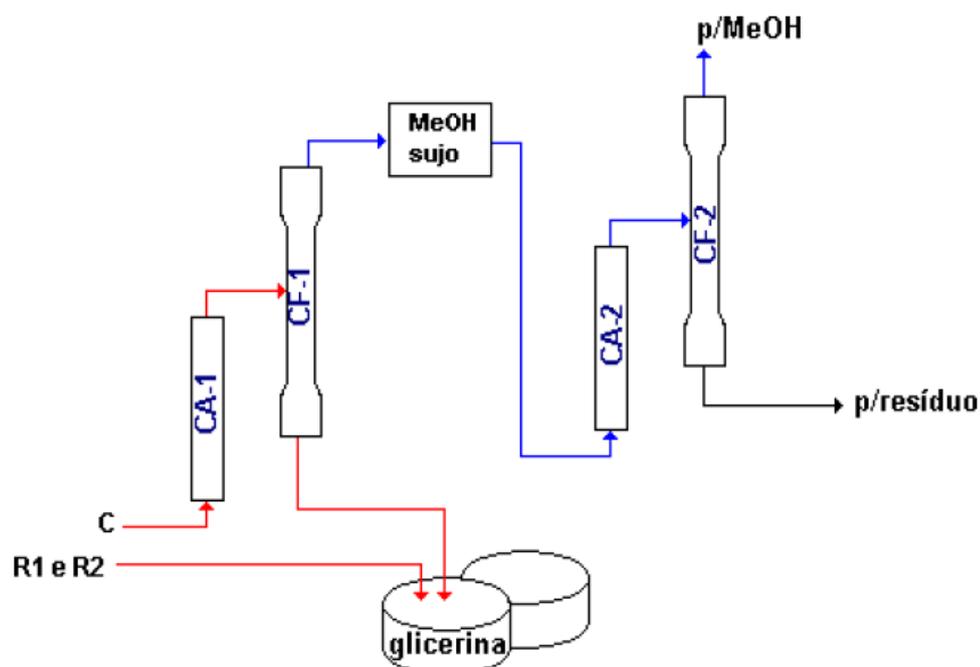
Outro problema ambiental ocorre quando se faz uso de metanol na síntese do biodiesel, que acaba gerando resíduos tóxicos na etapa de lavagem. Desta maneira, a água de lavagem do biocombustível é rica em metanol, além de outros subprodutos, que acabam sendo descartados sem nenhum tipo de tratamento. O impacto ambiental causado por este tipo de efluente é de difícil avaliação, por causa da variedade de compostos oriundos da matéria prima, reagentes, produtos e subprodutos do processo.

Pelo fato do metanol apresentar maior reatividade quando comparado ao etanol, a rota metílica vem sendo amplamente utilizada, o que implica em menor tempo e temperatura de reação. Já a rota etílica, por ser obtida a partir de fontes renováveis, é considerada menos tóxica, tendo como desvantagem uma maior dispersão da glicerina proveniente da reação de transesterificação, o que dificulta a separação das fases que, conseqüentemente, requer uma maior razão molar álcool/óleo para aumentar o rendimento da reação (BOUAID et al., 2007; ENCINAR et al., 2007).

Devido ao baixo ponto de fulgor do metanol, a EPA (2008) observou que os resíduos de glicerina contêm quantidades significativas de metanol não recuperados, fazendo com que a glicerina seja considerada como resíduo perigoso.

A glicerina e o metanol que não reagiram durante a transesterificação, são gerados como subprodutos. O metanol pode ser recuperado e reutilizado novamente no processo, reduzindo assim, a geração de poluentes das águas residuais Figura 3.

Figura 3 – Recuperação do metanol e a purificação da glicerina.



Fonte: EPA (2008).

A glicerina bruta pode ser refinada e vendida. No entanto, dependendo do tamanho da usina alguns fabricantes são incapazes de refiná-la e vendê-la como subproduto. Com isso, o descarte inadequado desse subproduto causa danos tanto ao sistema de bombeamento da própria usina, como ao meio ambiente (EPA, 2008).

De acordo com Suarez et al. (2007), para cada 90 m<sup>3</sup> de biodiesel produzidos são gerados, aproximadamente, 10 m<sup>3</sup> de glicerina. Com a entrada do B5 estimam-se 250 mil toneladas de glicerina como subproduto do biodiesel. A glicerina proveniente da produção do biodiesel apresenta uma elevada DBO e quando depositada em aterros gera sérios problemas ambientais (MCCOY, 2006).

Apesar da aplicabilidade do glicerol na indústria farmacêutica, tais como aditivos químicos e rações animais, dentre outras, sua demanda exagerada produzirá um excedente, que provavelmente será despejado na água e no solo trazendo consequências ainda não conhecidas para outras formas de vida no meio ambiente. Assim, se faz necessário desenvolver pesquisas com o glicerol, para a avaliação das respostas às espécies vivas em corpos de água ou no solo (ARRUDA, 2007).

As Secretarias Estaduais do Meio Ambiente, que controlam a forma de descarte dos efluentes industriais, não possuem legislação específica para o seu descarte. Esses resíduos quando despejados nos rios provocam consumo excessivo de oxigênio, causando desequilíbrio na população aquática e sua queima libera na atmosfera a cloreína, que é uma substância com caráter cancerígeno (BATISTA, 2011).

### **3.2 Água na purificação do biodiesel**

Durante a etapa de purificação do biodiesel são retirados resíduos de glicerina, mono-, di-, tri-glicéridos, metanol e os seus sais (SABUDAK, 2010). O processo de lavagem é repetido 2 a 5 vezes dependendo da quantidade de impurezas presentes. Em média, para cada 100 litros de biodiesel produzidos são gerados de 20 a 120 litros de águas residuais (SUEHARA et al., 2005; MARCHETTI et al., 2007; PHUKINGNGAM et al., 2008).

As águas de lavagem do biodiesel apresentam valores elevados de óleos, sólidos e uma baixa concentração de nitrogênio, o que inibe o crescimento dos microrganismos dificultando a degradação de forma natural (JARUWAT et al., 2010). Do ponto de vista químico, estas águas apresentam-se inadequadas para serem lançadas nos corpos hídricos sem que antes sejam submetidas a qualquer tratamento (DE BONI et al., 2007). Portanto, ambientalmente, torna-se indispensável a adoção de técnicas de tratamento para estes efluentes (SUEHARA et al., 2005).

Christoff (2007) afirma que o método mais simples de purificar o biodiesel é lavando com água. Então, em água todas as impurezas do biodiesel são solúveis e o biodiesel é pouco solúvel. Com isso, o biodiesel deve ter suas características enquadradas nas especificações das normas técnicas estabelecidas para esse biocombustível, como combustível para uso em motores do ciclo diesel, que atende aos parâmetros fixados pela Portaria nº 255/03 de 15 de setembro de 2003 da Agência Nacional do Petróleo.

Neste sentido a legislação brasileira, particularmente a Resolução 357/2005, CONAMA, estabelece no art. 24 que *"os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água, após o devido tratamento e desde que obedeçam as condições, padrões e exigências dispostos nesta Resolução e em outras normas aplicáveis"*.

Esta Resolução também estabelece que um efluente só poderá ser lançado, direta ou indiretamente, desde que não altere a qualidade do corpo receptor.

As águas residuárias da purificação do biodiesel apresentam parâmetros com elevados valores de Demanda Química de Oxigênio (DQO), Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) e óleos e graxas, os quais têm potenciais para contaminar corpos d'água prejudicando o equilíbrio necessário à manutenção do ecossistema aquático. Com isso, são consideradas um desperdício de alta resistência se forem despejadas em uma estação de tratamento (DRANKA et al., 2008).

De acordo com Grangeiro (2009), os teores de óleos e graxas presentes na água que purifica o biodiesel são de  $1648 \text{ mg.L}^{-1}$ . Já Dranka et al., (2008) apresentaram valores de  $2678 \text{ mg.L}^{-1}$ .

A Resolução 430/2011 do CONAMA estabelece valores de até  $20 \text{ mg.L}^{-1}$  de óleos vegetais e até  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  de gorduras animais. Nessas condições, as indústrias que apresentam efluentes com elevados teores de lipídios enfrentam um grande desafio, pois o óleo e outros derivados do petróleo possuem substâncias recalcitrantes para o meio ambiente, podendo causar vários danos ecológicos afetando a saúde dos seres humanos (COSTA et al., 2007).

Enquanto as águas domésticas apresentam valores de DBO em torno de  $200 \text{ mg.L}^{-1}$ , as águas provenientes da purificação do biodiesel apresentam uma DBO em torno de  $10-15.000 \text{ mg.L}^{-1}$ . Com isso, o descarte indevido destes resíduos em uma estação de tratamento acarreta sérios danos ao meio ambiente (EPA, 2008).

### **3.3 Água e o Meio Ambiente**

A água é um dos recursos mais importantes para a existência e manutenção da vida e, para isso, deve estar presente no ambiente em quantidades e qualidades apropriadas (BRAGA, 2001).

Atualmente a preocupação com a água, adquire complexidade, quando se trata dos aspectos econômicos, ambiental, políticos e sociais. A degradação ambiental que afeta a qualidade das águas

dos lagos e rios, provenientes do grande desenvolvimento industrial, são fatores que atuam de maneira negativa na atual situação do país.

Segundo dados da organização mundial da saúde aproximadamente 1,2 bilhões de pessoas não têm acesso à água para consumo doméstico, e cerca de 2,18 milhões de pessoas morrem por ano devido ao fato de não possuírem água com qualidade aceitável para consumo, higiene pessoal e outros usos diários. As projeções indicam que, até 2050, mais de 45% da população mundial não terá acesso à água potável (WHO, 2006).

Além dos aspectos qualitativos, a problemática da água envolve também fatores quantitativos. Analisando a quantidade de água disponível no planeta, é sabido que dois terços da superfície da Terra ou 71% são cobertos por água, sendo 97% deste total constituídos de água salgada e apenas 3% de água doce. Desta porção de água doce, 2% estão disponíveis nos rios, lagos (reservatórios superficiais) e aquíferos (reservatórios subterrâneos), 1% fica armazenado nas geleiras e uma quantidade mínima (0,0005%) está na forma de vapor d'água espalhada na atmosfera (WEBER, 1992).

É relevante destacar que a disponibilidade de água nem sempre induz a uma boa qualidade, pois uma dada região pode apresentar uma grande quantidade desse recurso, embora a sua qualidade não seja satisfatória para suprir as necessidades de uma biota (BRAGA et al., 2010).

Em muitos países, devido à crescente população e às atividades econômicas, percebe-se a escassez de água e o limite da mesma para o desenvolvimento econômico. O manejo da água doce como um recurso finito e vulnerável e a integração de planos e programas hídricos setoriais aos planos econômicos e sociais nacionais são medidas de importância fundamental.

De modo a diminuir o impacto ambiental e social da escassez de água no planeta, programas de reutilização de água têm crescido e vêm sendo incentivados nos últimos anos. A reutilização da água corresponde ao uso de efluentes, tratados ou não, para fins benéficos, tais como irrigação, uso industrial e fins urbanos não potáveis, desta forma diminuindo problemas de demanda de água para a população (WEBER, 2010).

Diante dos impasses enfrentados pela gestão integrada dos recursos hídricos, torna-se imprescindível diagnosticar a qualidade das águas para suas diversas utilidades, uma vez que esse bem deve ser monitorado para a boa saúde do meio ambiente em seu todo.

Em relação aos efluentes gerados na lavagem do biodiesel, na literatura internacional foi possível encontrar um trabalho empregando eletrocoagulação (SRIRANGSAN e CHAVALPARIT, 2008).

Relacionado com o ciclo de produção do biodiesel a partir do óleo de palma, o trabalho de Pleanjiet al. (2007) realiza a caracterização físico-química do efluente e a proposta de tratamento com digestão anaeróbia.

A maioria dos trabalhos sobre a disposição dos efluentes se refere à presença/remoção do metanol, por aquecimento e recolhimento da glicerina (subproduto). E que após o metanol ser removido, se faça a neutralização da primeira água de lavagem com a adição de ácidos e, em seguida, a água poderia ser descartada de maneira segura (MAHER, 2009).

A Resolução CONAMA 357/05 estabelece os padrões de lançamento de efluentes de qualidade de corpos receptores objetivando a preservação dos corpos d'água. Os mais graves problemas que afetam a qualidade da água de rios e lagos decorrem de vários fatores, dentre eles, o tratamento inadequado das águas residuárias.

### **3.4 Tratamento de efluentes**

Os sistemas de tratamento de efluentes são baseados na transformação dos poluentes dissolvidos e em suspensão em gases inertes e ou sólidos sedimentáveis para a posterior separação das fases sólida e líquida. Sendo assim, se não houver a formação de gases inertes ou lodo estável, não se pode considerar que houve tratamento(CASTELO BRANCO, 2013).

É necessário conhecer o princípio de funcionamento de cada operação unitária utilizada, bem como a ordem de associação dessas operações que definem os processos de tratamento. Antes de iniciar qualquer projeto de tratamento de efluentes é preciso avaliar a possibilidade de minimização da geração da carga poluidora e do possível reuso da água do efluente

A complexidade dos efluentes do processo de produção de biodiesel, não permite que estes sejam tratados da maneira convencional. Diante disto, tem-se buscado novas tecnologias como a aplicação de processos mais limpos e menor geração de resíduos.

Diversos tratamentos já foram desenvolvidos e testados para o efluente gerado a partir da lavagem do biodiesel, dentre eles podem ser citados os tratamentos eletroquímicos, combinados, físico-químicos e biológicos.

Srirangsanet al. (2009) e Chavalp et al. (2009) utilizaram tratamentos com eletrocoagulação e verificaram que a combinação de um ânodo de alumínio e um cátodo de grafite (Al-C), em pH 6, foi eficiente na remoção de 55,7% da demanda química de oxigênio (DQO), 97,5% de sólidos suspensos e 97,8% do teor de óleos e graxas (TOG), enquanto as remoções relacionadas aos teores de glicerina e metanol foram de 3,5 e 16,9%, respectivamente.

Meneses et al. (2012) estudaram o efluente do biodiesel produzido pelo processo de transesterificação alcalina do óleo de algodão comercial em escala laboratorial e observaram que a eletrocoagulação/floculação aplicada ao efluente removeu em média

99,23% dos óleos e graxas, mostrando-se ser uma técnica de tratamento de efluente bastante eficiente.

Sileset al. (2010) também utilizaram um processo combinado de eletrocoagulação associado a um tratamento anaeróbico, com objetivo de reduzir o teor de óleo do efluente e obtiveram uma remoção de 45% da DQO, favorecendo um posterior tratamento biológico.

O tratamento por oxidação eletroquímica também mostrou-se eficiente na redução demanda bioquímica de oxigênio, DBO (90%), DQO (100%) e TOG (100%). A diminuição nas concentrações destes parâmetros foi atribuída à oxidação eletroquímica dos poluentes orgânicos presentes no efluente que ocorre devido à interação com espécies de cloro ativo ( $\text{Cl}_2/\text{OCl}^-$ ), geradas eletroquimicamente no reator (PATTARALUK et al., 2010).

Jaruwatet al. (2010) adotaram um tratamento capaz de remover completamente a DQO e TOG do efluente obtido do biodiesel obtido em escala laboratorial a partir do óleo de fritura que reduziu o nível de DBO em 95%. Primeiramente o efluente foi acidificado e posteriormente submetido a um processo de eletro-oxidação.

Os métodos citados anteriormente mostraram-se eficientes na redução de DBO, DQO e TOG. Entretanto a utilização da fotólise seguida dos processos oxidativos avançados (POAs), tais como UV/peróxido, Fenton e foto-Fenton são opções interessantes, pois já se mostraram eficientes no tratamento de efluentes industriais e têm como princípio a utilização de reações de oxidação iniciadas por radicais hidroxilas (FREIRE, 2007).

#### **3.4.1 Fotólise direta com ultravioleta (UV)**

Na fotólise direta, através da luz ocorre a degradação do poluente. Quando comparada com outros processos que envolvem a geração do radical hidroxila, ela apresenta uma baixa eficiência.

Sendo assim, estudos são realizados juntamente com:  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ,  $\text{O}_3/\text{UV}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3/\text{UV}$  para quantificar sua eficiência na matéria orgânica.

Além da sua aplicação na degradação de poluentes, a irradiação em comprimento de onda 253,7 nm, apesar de não remover matéria orgânica na água, apresenta-se eficiente na sua desinfecção (TEIXEIRA et al., 2004).

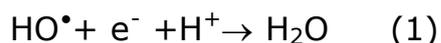
Segundo Dantas (2010), a radiação UV tem sido aplicada com êxito no tratamento da água em processos de desinfecção e degradação de contaminantes orgânicos por fotólise direta.

De acordo com Cairns (1995) e Souza (2000) são várias as vantagens do uso da radiação UV no tratamento da água, dentre elas podem-se destacar: é efetiva para grande variedade de bactérias e vírus, usando doses relativamente pequenas; não necessita da adição de reagentes químicos; evita mudanças bruscas no pH. Como principais desvantagens, podem-se citar: a matéria dissolvida ou em suspensão reduz a intensidade de radiação quando atravessa a lâmina líquida; a geometria do reator e o tipo de lâmpada utilizada pode aumentar o consumo de energia; a exposição à radiação UV pode causar lesões nos olhos e câncer de pele.

### **3.4.2 Processos oxidativos avançados (POAs)**

A principal vantagem desses processos é a completa degradação de contaminantes orgânicos, convertendo-os em dióxido de carbono, água e sais inorgânicos. Tais processos vêm sendo muito estudados e empregados no tratamento de efluentes de indústrias (NOGUEIRA et al., 2007).

Segundo Carballa et al. (2004), POAs são definidos como os processos baseados na formação de radical hidroxila ( $\text{OH}^\bullet$ ), altamente oxidante com contaminantes orgânicos em água Equação 1.



O radical hidroxila é geralmente formado em reações que resultam da combinação de oxidantes como ozônio e peróxido de hidrogênio com radiação ultravioleta (UV) ou visível (Vis) e catalisadores, como íons metálicos ou semicondutores. Estes radicais têm potencial de oxidação de 2,8 V que é inferior apenas ao do flúor, de acordo com a Tabela 1.

Tabela 1 – Potencial de oxidação eletroquímica de diferentes oxidantes.

<b>Agente Oxidante</b>	<b>Potencial de Oxidação (V)</b>
Flúor (F)	3,03
Radical hidroxil (HO <sup>·</sup> )	2,8
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio(O <sub>3</sub> )	2,07
Peróxido de hidrogênio (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	1,78
Radical peridroxil (HO <sub>2</sub> <sup>·</sup> )	1,7

Fonte: Legriniet al., (1993).

De acordo com Teixeira e Jardim (2004), os radicais hidroxila são os responsáveis pela oxidação de uma variedade de componentes e o seu resultado positivo refere-se aos elevados valores das constantes de geração dos radicais HO<sup>·</sup>.

Existem duas formas de dividir os POAs: processos homogêneos e heterogêneos. Os processos homogêneos ocorrem em uma única fase. Já os heterogêneos são realizados em sistema polifásico na presença de catalisadores sólidos, como pode-se observar pela Tabela 2.

Tabela 2 –Sistemas típicos de processos oxidativos avançados.

<b>Sistemas</b>	<b>Tipos</b>
Homogêneos	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ; O <sub>3</sub> ; Fenton; ultrassom (combinados ou não de UV); UV, feixe de elétrons
Heterogêneos	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Sc; H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Sc/UV

Sc = semicondutor sólido (TiO<sub>2</sub>, ZnO, MnO<sub>2</sub>)

Fonte: HUANG et al., (1993).

### **3.4.2.1 Sistemas homogêneos**

Nos sistemas homogêneos, a degradação do poluente orgânico pode ser efetuada por dois diferentes mecanismos: fotólise direta com ultravioleta (UV) e geração do radical hidroxila (HO•). Neste sistema, a presença de catalisadores sólidos é inexistente (TEIXEIRA E JARDIM, 2004).

### **3.4.2.2 Sistemas heterogêneos**

De acordo com Ciola (1981), nos sistemas heterogêneos são utilizados semicondutores sólidos, os quais aumentam a velocidade de reação para que o equilíbrio químico seja atingido sem sofrer alteração química.

A sua principal vantagem é evitar a adição de produtos químicos e obter a recuperação do catalisador. As reações feitas na presença desses condutores são denominadas reações catalíticas.

A importância dos POAs foi reconhecida pela USEPA (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos) com a publicação do Handbook "AdvancedOxidationProcess" (GHISELLI, 2002). Devido à alta eficiência e versatilidade, os POAs vêm sendo tratados, entre os pesquisadores, como uma das alternativas mais promissoras entre os novos processos, em desenvolvimento, para o tratamento de

águas e efluentes, bem como remediação de solos (NOGUEIRA, 2002).

Segundo WOLS (2012), uma das pioneiras na aplicação prática dos POAs foi a empresa *Solarchem Environmental Systems* no Canadá (agora *Chemviron Carbono* nos EUA), a qual apresenta mais de 50 instalações, em todo o mundo, tratando uma variedade de contaminantes em águas residuais, águas subterrâneas e águas potáveis utilizando os raios UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ou O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

### **3.4.3 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV**

O H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é um poderoso agente oxidante com potencial de oxidação de 1,8 V. Tem uma larga aplicação na indústria têxtil, alimentícia, petroquímica, entre outras. Também tem sido usado como tratamento em solos e efluentes contaminados.

Muitas vezes adiciona-se o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em concentrações que variam entre 35, 50 ou 70% p/p no sistema reacional. Contudo, estudos mostram que esse oxidante pode ser gerado eletroquimicamente através do oxigênio dissolvido em soluções ácidas (QUIANG et al., 2002).

OH<sub>2</sub>O<sub>2</sub> quando utilizado juntamente com a radiação ultravioleta se decompõe formando dois radicais HO•, conforme Equação 2.

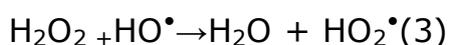


Segundo a EPA (1998), utiliza-se como fonte de radiação ultravioleta para sistemas fotoassistidos lâmpadas de vapor de mercúrio de baixa pressão, as quais apresentam pico de emissão em 254 nm. Estas lâmpadas por apresentarem máxima absorção UV pelo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 220 nm não são recomendadas para esse processo de tratamento (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Quando este agente oxidante é exposto a

esse comprimento de onda, se decompõe em radical hidroxil com rendimento quântico igual a um.

De acordo com Dantas (2005), para todo fóton absorvido, um radical HO• é formado. Com isso, o uso de concentrações elevadas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é inerente à utilização de lâmpadas de vapor de mercúrio.

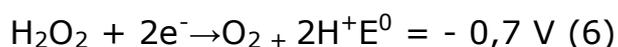
Alnaizy e Akgerman (2000) mostram que devido a auto decomposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em HO<sub>2</sub>• e água, o processo é menos eficiente, como pode-se constatar pela Equação 3.



OH<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pode oxidar um determinado poluente mesmo na presença de outro, ou originar diferentes produtos de oxidação para uma mesma espécie oxidável. Para isso, é necessário que o tempo de reação, temperatura, concentração seja controlado (MATTOS et al., 2003). O mesmo, quando utilizado em meio ácido, é um poderoso agente oxidante. Já em soluções alcalinas apresenta-se estável se decompondo em água e oxigênio molecular, conforme a Equação 4.



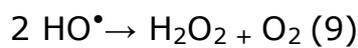
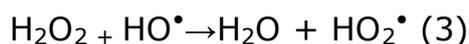
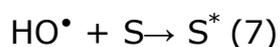
O peróxido de hidrogênio quando reagido com a matéria orgânica da água e efluentes pode se comportar como agente oxidante e redutor, conforme as Equações 5 e 6 (MAMBRIM FILHO, 1999).



Vários mecanismos influenciam para que o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> seja quebrado no processo de degradação da matéria orgânica. Dentre eles, citam-

se: pH, temperatura, concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e presença ou ausência de matéria orgânica e/ou contaminantes.

Andreozzi et al. (2002), mostraram através das Equações 7 a 9, reações paralelas nas quais ocorre a quebra do substrato. Os radicais hidroxila gerados nessas reações podem atacar diretamente o substrato S, oxidando-o a S\*. Porém, em consequência do excesso de oxidante, o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pode formar radicais hidroperóxido HO<sub>2</sub>\*. Equação 3. Sendo assim, esse radical pode reagir com o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> formando radicais hidroxila, os quais podem gerar mais H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na reação.

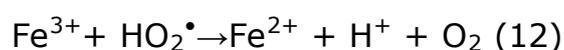
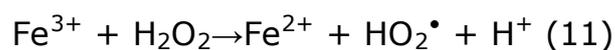
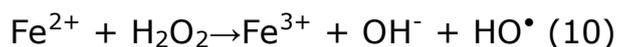


Estudos têm mostrado várias pesquisas sobre a utilização do método UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, dos quais podem-se destacar: a degradação do corante metilorange (HAJI, 2011), remoção da matéria orgânica de diferentes matrizes aquáticas (VILHUNEN et al., 2010), degradação do n-butilparabeno e 4-terc-octilfenol (BLEDZKA et al., 2010) e tratamento de produtos farmacêuticos em águas residuais (ROSARIO-ORTIZ, 2010).

#### **3.4.4 Processos Fenton (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>)**

Há mais de um século, a oxidação catalítica de ácido tartárico na presença de sais ferrosos e peróxido de hidrogênio foi relatada por Fenton. Foi proposto que o radical hidroxila é a espécie oxidante neste sistema, capaz de oxidar várias classes de compostos orgânicos em uma reação espontânea que ocorre no escuro (NOGUEIRA et al., 2007).

Dentre os POAs o processo de Fenton se destaca por ser uma poderosa fonte de radicais hidroxila a partir da mistura de sais de ferro ( $\text{Fe}^{2+}$ ) e peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Os sais de ferro ( $\text{Fe}^{2+}$ ) iniciam e catalisam a reação de decomposição do ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) (AY, 2010), produzindo radicais e íons hidroxilas conforme Equações 10 a 13 (SUGAWARA, 2011).



A reação de Fenton é totalmente dependente do pH do meio e somente em condições ácidas (pH de 2,5-3,0) é que o  $\text{HO}^\bullet$  é o oxidante reativo predominante. Devido à alta reatividade do radical hidroxila, este pode iniciar diferentes tipos de reações com diferentes grupos funcionais formando radicais orgânicos instáveis que são posteriormente oxidados até  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e ácidos inorgânicos provenientes do heteroátomo presente (SILVA et al., 2004).

A potencialidade do processo para o tratamento de efluentes é devida à simplicidade de sua aplicação, uma vez que a reação ocorre à temperatura e pressão ambiente, não requer nenhum reagente ou equipamento especial e se aplica a uma grande variedade de compostos (TEIXEIRA E JARDIM, 2004).

Segundo Bensalah (2011), o processo Fenton tem sido empregado no tratamento de água para compostos orgânicos e inorgânicos, em escala laboratorial e também em amostras de efluentes reais. O tratamento por Fenton tem sido atrativo para águas residuais, devido à abundância e a não toxicidade do íon  $\text{Fe}^{2+}$ , como também devido ao fato de que o  $\text{H}_2\text{O}_2$  é um reagente de fácil manuseio.

Para Chamarro(2001), o  $H_2O_2$  é importante para degradar o contaminante presente no efluente, enquanto que, a concentração de  $Fe^{2+}$  é importante para a cinética da reação. Independentemente da concentração de poluente orgânico utilizado, a mínima concentração de sais de  $Fe^{2+}$  que permite que reação aconteça dentro de um tempo razoável é de 3 a15  $mg.L^{-1}$  (KUSICet al., 2006).

De acordo com Neyens e Baeyens (2003), dependendo da razão  $H_2O_2/Fe^{2+}$ , o reagente Fenton pode apresentar diferentes funções no tratamento do efluente. Em relação ao  $H_2O_2$ , quando os sais de  $Fe^{2+}$  empregados apresentam-se em excesso estequiométrico, o tratamento tende ao efeito de coagulação e quando essas quantidades são revertidas, apresenta-se um efeito de oxidação química.

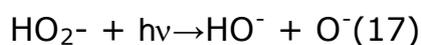
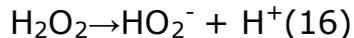
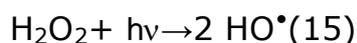
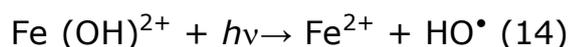
Para vários autores o processo Fenton tem sido bastante eficiente no tratamento de diversos tipos de contaminações de efluentes. Para Kwonet al. (1999), Kang et al. (2003) e Wang (2000), o reagente de Fenton tem uma larga aplicação na degradação de efluentes e na lixiviação de aterros.

No tratamento de corantes, quando comparado com o ozônio e processos eletroquímicos, o processo apresenta uma melhor eficiência (SZPYRCOWICZ et al., 2001).Bautistaet al. (2007), trataram efluentes contendo cosméticos,Bouasla et al. (2010), utilizaram o processo na degradação do corante violeta de metila, Oturanet al.(2011), realizaram degradação oxidativa do herbicida diuron, adicionando o peróxido de hidrogênio eletroquimicamente. Ele também pode ser aplicado para aumentar a biodegradabilidade do contaminante visando um futuro tratamento biológico (ZHU et al., 2001).

### 3.4.5 Processos foto-Fenton (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>/UV)

A oxidação de compostos orgânicos sob irradiação UV na presença de íon férrico em meio ácido foi verificada na década de 50, quando foi postulado que a transferência eletrônica iniciada pela irradiação resultava na geração de HO<sup>•</sup>, responsável pelas reações de oxidação (BATES e URI, 1953).

A eficiência desta reação pode ser amplamente aumentada, quando se incide luz, o que é atribuído principalmente à fotoredução de Fe<sup>3+</sup> a Fe<sup>2+</sup>, ao aumento da decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pela absorção da luz UV e à fotólise de complexos orgânicos de Fe<sup>3+</sup> gerados durante a decomposição conforme Equações de 14 a 17.



De acordo com Nogueira et al. (2009), o processo foto-Fenton tem como vantagem o emprego de reagentes de baixo custo e não tóxicos ao ambiente nas concentrações empregadas. Podendo ser aplicado para o tratamento de espécies com alta absorvância, o que permite melhor aproveitamento da radiação solar e, conseqüentemente, torna-se atrativo do ponto de vista econômico.

A simplicidade de aplicação dos processos e sua alta eficiência de degradação são seus principais atrativos. Suas limitações referem-se principalmente à estreita faixa de pH em que a eficiência de degradação é máxima (2,5-3,0), que tem sido contornada pela utilização de complexos de ferro que, além de estabilizar o ferro em uma faixa mais ampla de pH, aumentam a eficiência de degradação principalmente sob irradiação solar (SILVA et al., 2004).

Segundo Santos-Juanes (2011), o controle de parâmetros operacionais como: concentração de  $H_2O_2$ , concentração de  $Fe^{2+}$  e pH se faz necessário. Em adição a esses parâmetros, o processo foto-Fenton também necessita de um controle da dose de radiação UV utilizada.

Na literatura, são encontradas inúmeras pesquisas que utilizaram o processo foto-Fenton no tratamento de efluentes. Ravichandran (2010) realizou o processo na mineralização do pentafluorofenol, Mendonza-Marin (2010) empregou o tratamento de foto-Fenton solar combinado com tratamento biológico na descontaminação de efluentes industriais de culturas de cana-de-açúcar e Navarro et al. (2011), removeu dez pesticidas em água de lixiviação em escala piloto.

### **3.4.6 Parâmetros de qualidade de água**

As características dos efluentes industriais são inerentes à composição das matérias primas, das águas de abastecimento e do processo industrial.

Os parâmetros físicos, químicos e toxicológicos são de grande importância na caracterização das águas e a sua determinação é exigida pelos órgãos responsáveis pela gestão dos recursos hídricos.

Dentre eles, alguns são pertinentes ao tipo de efluente estudado neste trabalho como, por exemplo, os parâmetros citados a seguir.

#### **3.4.6.1 Turbidez**

A turbidez está relacionada à aparência turva da água, podendo ser entendida como a alteração da penetração da luz causada pelas partículas em suspensão ou coloidal, que provocam a sua difusão e absorção, sendo essas partículas constituídas por plânctons, bactérias, algas, argilas, silte em suspensão e detritos orgânicos. A alta turbidez compromete o ecossistema aquático, uma

vez que reduz a fotossíntese da vegetação aquática(MACÊDO, 2004).

#### **3.4.6.2 Potencial Hidrogeniônico (pH)**

OpH, em solução, indica o caráter ácido, básico ou neutro do meio causado por sólidos e gases dissolvidos provenientes da dissolução de rochas, absorção de gases da atmosfera, oxidação da matéria orgânica e fotossíntese.

Dependendo do seu valor, os sistemas aquáticos podem apresentar características corrosivas ou incrustantes, bem como interferir na vida aquática e influenciar na taxa de crescimento de microrganismos (MACEDO, 2004; BAIRD, 2002).

#### **3.4.6.3 Demanda bioquímica de oxigênio (DBO<sub>5</sub>)**

O decréscimo de oxigênio dissolvido é o principal efeito ecológico da poluição orgânica em um curso d'água. Entretanto, é de grande importância o fornecimento adequado de oxigênio no tratamento de esgotos por processo aeróbio para que os microrganismos possam realizar os processos metabólicos conduzindo à estabilização da matéria orgânica (MACEDO, 2003).

Com isso, surgiu a idéia de medir a força de poluição de um determinado despejo pelo consumo de oxigênio, ou seja, quantificar de forma indireta a potencialidade da geração de um impacto (VON SPERLING, 2005).

A DBO representa de forma indireta a quantidade de matéria orgânica biodegradável que foi consumida pelos microrganismos aeróbios presentes no sistema aquático e constitui um importante parâmetro na caracterização de seu grau de poluição (BAIRD, 2002). Indica a quantidade de oxigênio resultante após incubação (estabilização da matéria orgânica carbonácea) da amostra por um período de cinco dias, a 20 °C (MACEDO, 2003).

O conhecimento da DBO juntamente com a DQO é de fundamental importância em estudos sobre a qualidade de águas, bem como para projetos e controle operacional de estações de tratamento de efluentes. Também serve como base para estudos de autodepuração natural de um corpo aquático.

Nas águas naturais a DBO representa a demanda potencial de oxigênio dissolvido que ocorre devido à estabilização dos compostos orgânicos biodegradáveis. Níveis de DBO muito elevados podem levar os níveis de oxigênio nas águas abaixo dos exigidos pelos peixes, levando-os à morte. É uma variável da qualidade da água que, de certa forma, quantifica a poluição orgânica pela depleção do oxigênio, conferindo condição anaeróbia ao ecossistema aquático, pela oxidação da matéria orgânica biodegradável (CETESB, 2009).

#### **3.4.6.4 Demanda química de oxigênio (DQO)**

A DQO é um parâmetro indispensável nos estudos de caracterização de esgotos sanitários e de efluentes industriais, porque avalia a quantidade de oxigênio dissolvido(OD) consumido, em meio ácido, que leva à degradação de matéria orgânica. A análise de DQO em efluentes e em águas de superfície é uma das mais expressivas para determinação do grau de poluição da água(MACEDO, 2003).

Os valores da DQO normalmente são maiores que os da DBO, sendo o teste realizado em um prazo menor e em primeiro lugar, orientando o teste da DBO. A análise da DQO é útil para detectar a presença de substâncias resistentes à degradação biológica.

O aumento da concentração da DQO num corpo d'água se deve principalmente a despejos de origem industrial. Assim, pode-se considerar que a DQO é a demanda total de O<sub>2</sub>, devido a substâncias recalcitrantes (não biodegradáveis), somada à demanda de O<sub>2</sub> devido a substâncias biooxidáveis(ROCHA et al., 2009).

A causadora do principal problema de poluição de esgotos e corpos d'água é a matéria orgânica presente. Utilizam-se métodos indiretos para a quantificação da matéria orgânica, ou do seu potencial poluidor, sendo a DQO e a DBO os parâmetros de maior importância na caracterização do grau de poluição de um corpo d'água de efluentes brutos e tratados (VON SPERLING, 2005).

#### **3.4.6.5 Óleos e graxas**

Estas substâncias são geralmente gorduras, ésteres, entre outros e raramente encontrados em águas naturais. Normalmente, são oriundos de despejos e resíduos industriais, esgotos domésticos, efluentes de oficinas mecânicas, postos de gasolina, em que os despejos de origem industrial são os que mais contribuem para o aumento de matérias graxas nos corpos d'água (VON SPERLING, 2005).

A presença de óleos e graxas diminui a área de contato entre a superfície da água e o ar atmosférico impedindo, dessa forma, a transferência do oxigênio da atmosfera para a água.

Em processo de decomposição a presença dessas substâncias reduz o oxigênio dissolvido elevando a DBO e a DQO, causando alteração no ecossistema aquático.

#### **3.4.7 Testes de toxicidade**

A toxicologia é definida como a ciência que estuda o efeito das substâncias naturais ou sintéticas sobre os organismos vivos; populações e comunidades, animais ou vegetais, terrestres ou aquáticos (ZAGATTO e BERTOLETTI, 2006).

De acordo com Costa et al. (2008), testes de toxicidade são ensaios realizados em laboratório, sob condições experimentais específicas e controladas, utilizados para estimar a toxicidade de substâncias, efluentes industriais e amostras ambientais.

O seu monitoramento tem a capacidade de prevenir impactos ecológicos catastróficos sobre os ecossistemas aquáticos uma vez que detectam seus efeitos antes de causar a mortalidade dos organismos (MELO e ABESSA, 2002). A avaliação dos efeitos, por meio destes testes, representa uma forma efetiva para avaliar o efeito global dos impactos de contaminantes sobre os sistemas bióticos.

Para Magalhães e Ferrão-Filho (2008), esses testes são realizados com organismos indicadores, que apresentam baixa tolerância quando expostos a determinados poluentes, apresentando modificações fisiológicas, morfológicas ou comportamentais.

Raya-Rodriguez (2000), afirma que ao se lançar elevadas quantidades de substâncias provenientes de atividades industriais no ambiente aquático, torna-se analítica e economicamente inviável a identificação e estabelecimento de padrões de emissão para todas essas substâncias. Assim, através destas é impossível avaliar os efeitos tóxicos que estas substâncias podem apresentar à biota e a possível existência do efeito sinérgico entre as substâncias lançadas no ambiente.

Com isso, o uso de análises toxicológicas para o monitoramento biológico é de fundamental importância na avaliação da toxicidade conjunta dos constituintes de um efluente aos organismos aquáticos (BERTOLETTI et al., 1992).

De acordo com a CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (1990), a toxicidade dos efluentes pode não ser detectada por todos os organismos. Behrens (1995) afirma que é importante a avaliação do efeito da toxicidade de um determinado efluente no mínimo a duas espécies representativas da biota aquática para que se possa estimar o impacto do mesmo ao corpo receptor.

Os monitoramentos químicos e biológicos através da identificação de substâncias que podem influenciar a toxicidade das

amostras permitem uma avaliação mais eficiente nos organismos. Com isso, realizar trabalhos que avaliem os efeitos de efluentes líquidos aos organismos aquáticos verificando a relação entre a toxicidade e os parâmetros físicos e químicos analisados é de fundamental importância (RAVERA, 1998 e CAIRNS, 2002).

Segundo Arenzon (2004), os ensaios de toxicidade têm assumido um papel fundamental nas avaliações dos efeitos de substâncias químicas específicas, amostras de água e sedimentos sobre os organismos aquáticos.

Dentre estes testes, têm se destacado os ensaios de toxicidade aguda e de toxicidade crônica. O ensaio de toxicidade aguda é realizado para a avaliação de uma resposta rápida dos organismos aquáticos, num intervalo curto de 0 a 96 horas. Através desse ensaio, determina-se o parâmetro LC50, que é a concentração do agente tóxico que causa letalidade ou outro efeito a 50% dos organismos-teste (DELLAMATRICE, 2005).

Segundo Restani (2011), os ensaios de toxicidade crônica apresentam um tempo de exposição que deve ser maior que 10% da duração do ciclo de vida do organismo, uma vez que os lançamentos contínuos de efluentes aquáticos ou o contato prolongado com substâncias tóxicas podem provocar efeitos crônicos em funções biológicas.

Nos bioensaios, os organismos testes utilizados podem ser agrupados em: microrganismos, plantas e peixes (RIZZO, 2011). O seu estudo vem sendo empregado para determinar o potencial tóxico de diferentes tipos de contaminação no meio ambiente e, juntamente com os parâmetros físico-químicos, permitem o biomonitoramento de diversos tipos efluentes (YOUNG et al., 2012).

Assim, testes de toxicidade aguda são ferramentas importantes e confiáveis para estimar as concentrações nas quais um determinado produto tóxico provoca efeitos deletérios em uma dada população de organismos (EPA, 2002).

Segundo Zagatto e Bertoletti (2006), nesse teste, determina-se a maior concentração do agente tóxico que não causa efeito deletério estatisticamente significativo aos organismos (CENO) ou a menor concentração que causa efeito deletério estatisticamente significativo aos organismos (CEO).

Os mesmos são aplicados também para avaliar a sensibilidade relativa de organismos aquáticos para um determinado agente tóxico, determinando a qualidade da água e as concentrações seguras de agentes químicos para preservação da vida aquática, além de avaliar a fertilidade potencial das águas e a eficiência de diferentes métodos de tratamento para efluentes industriais em termos toxicológicos (METCALF e EDDY, 2003).

#### **3.4.7.1 Estudos toxicológicos utilizando sementes**

Estudos toxicológicos utilizando sementes constituem uma maneira simples e rápida de avaliar se um efluente tratado diminuiu seu potencial tóxico (NASSIF et al., 1998).

Os botânicos consideram a germinação como um fenômeno biológico que pode ser considerado como a retomada do crescimento do embrião, e conseqüentemente, o tegumento é rompido pela radícula.

Já os especialistas em sementes definem a germinação como a emergência e o desenvolvimento das estruturas essenciais do embrião, manifestando a sua capacidade para dar origem a uma planta normal, sob condições ambientais favoráveis.

Para MACHADO (2007), atividades metabólicas são realizadas no processo de germinação, as quais são baseadas em reações químicas, em que cada uma apresenta determinadas exigências quanto à temperatura.

A temperatura ótima de germinação para a maioria das espécies tropicais encontra-se entre 15 °C e 30 °C. Com isso, temperaturas inferiores a estas irão reduzir a velocidade de

germinação e as superiores irão aumentar a velocidade de germinação (IPEF, 1998).

Para a avaliação do teste de germinação e crescimento das raízes pode-se analisar tanto o número de sementes que germinaram quanto o alongamento das raízes. Esses estudos são realizados por exposição direta da semente à solução teste.

Para realização dos ensaios de toxicidade em efluentes, esse método está sendo escolhido devido o seu baixo custo, pouca amostra utilizada e praticidade. Muitas espécies de plantas, incluindo repolho, cebola, tomate, pepino, cevada e alface têm sido utilizadas nos testes de germinação e crescimento das raízes(NASSIF et al., 1998).

A semente de alface usada como organismo teste é recomendada por órgãos americanos e europeus como USEPA (United States Environmental Protection Agency), FDA (Federal Drug Administration), ASTM (American Society for Testing and Materials) e OECD (Organization for Economic Cooperation and Development), sendo, portanto a semente adotada neste projeto para a avaliação dos testes de toxicidade (ANDRADE, 2009).

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 OBTENÇÃO DA ÁGUA DE LAVAGEM DO BIODIESEL

A água de lavagem foi coletada na usina de biodiesel localizada na cidade de Caetés – PE.

A reação de transesterificação foi processada para obtenção dos ésteres metílicos de algodão usando como catalisador hidróxido de potássio. O biodiesel foi submetido ao processo de lavagem, a fim de purificar os ésteres presentes, removendo resíduos de sabões, ácidos graxos, glicerina e outras impurezas.

O biodiesel produzido (500 litros) foi lavado, sequencialmente, com duas porções de cem litros de água. A primeira lavagem foi realizada utilizando-se (100 litros de água + 0,8 g de ácido cítrico) e a segunda, utilizou-se mais 100 litros de água, totalizando 200 litros. As duas porções de água de lavagem foram denominadas AGI (primeira lavagem) e AGII (segunda lavagem).

Figura 4 – Produção de biodiesel, na planta piloto do Cetene, em Caetés – PE.



Fonte: CETENE (2011).

## **4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS ÁGUAS DE LAVAGENS DO BIODIESEL METÁLICO DE ALGODÃO**

A caracterização das águas de lavagens do biodiesel obtido a partir do óleo de algodão foi realizada no Laboratório de Estudos em Química Ambiental (LEQA) da Universidade Federal da Paraíba.

Essas águas foram caracterizadas em relação a pH, turbidez, demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO<sub>5</sub>) e óleos e graxas, seguindo os Métodos de Referência, (APHA, 1998) e os ensaios toxicológicos (ASTM, 2003).

### **4.2.1 pH**

O pH foi determinado pelo método potenciométrico, utilizando um aparelho da marca Quimis modelo Q 400 2.01.

### **4.2.2 Turbidez**

Para determinação da turbidez foi utilizado um turbidímetro modelo AP 2000-IR da Policontrol e suspensões padrão de 10, 100 e 1000 unidades nefelométricas de turbidez (UNT).

As amostras foram diluídas com água deionizada na razão de 1:100, 1:1000 (v/v), e em seguida foram realizadas as leituras.

### **4.2.3 Condutividade Elétrica**

A condutividade elétrica foi determinada pelo condutivímetro, marca Digimed, com faixa de medição de 0,01 S.cm<sup>-1</sup> a 200 mS.cm<sup>-1</sup>

### **4.2.4 Demanda química de oxigênio (DQO)**

A DQO foi determinada partindo-se de 2,5mL de amostra que foram transferidos para frascos de reação, aos quais foram adicionados 1,5mL de solução de dicromato de potássio (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) e

3,5 mL de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) concentrado contendo o catalisador sulfato de prata ( $Ag_2SO_4$ ).

Após a adição dos reagentes, os tubos de reação foram tampados e levados para a digestão, por 2 horas, em termorreator mantido a 150 °C. Após a digestão, as amostras foram resfriadas e a quantidade de dicromato, não reduzido, foi determinada pelo método titulométrico, conforme descrito na literatura (APHA, 1998).

#### **4.2.5 Demanda bioquímica de oxigênio ( $DBO_5$ )**

Para o preparo da água de diluição, foi adicionado 1,0 mL das soluções tampão, fosfato, sulfato de magnésio, cloreto de cálcio e cloreto férrico na água deionizada supersaturada em oxigênio.

A amostra foi preparada diluindo 2,0 mL para volume final de 500 mL, com a água de diluição. Dessa solução, cerca de 300 mL foram adicionados aos frascos de reação, de acordo com a capacidade predeterminada de cada frasco.

Antes de ir para a incubadora, foi medida a concentração de oxigênio dissolvido no frasco, que permaneceu incubado durante cinco dias a 20 °C. Após os cinco dias de incubação foi medido o oxigênio dissolvido no frasco.

A DBO foi determinada pela diferença do oxigênio dissolvido antes e após a incubação (APHA, 1998).

#### **4.2.6 Óleos e Graxas**

Para a determinação do teor de óleos e graxas adaptou-se a metodologia tradicional pelo método de extração líquido-líquido, (APHA, 1998).

Para a quantificação de óleos e graxas, presente como resíduo nas águas de lavagens, foi preparado o branco com uma solução de 100 mL de água destilada e 2 g de óleo de soja. As amostras e o branco foram acidificados com ácido sulfúrico, a fim preservar as amostras, bem como favorecer a hidrólise ácida no meio.

No funil de separação, contendo a amostra acidificada, foram colocados 100 mL de clorofórmio, seguindo uma agitação por dois minutos. Após a separação das fases, o solvente foi retirado e evaporado em estufa a 105°C, durante uma hora.

Em seguida, foram levados ao dessecador por 30 minutos e após o resfriamento foram pesados. A massa de óleos e graxas foi calculada por diferença de pesagem dos balões antes e após o procedimento de extração.

### **4.3 AVALIAÇÃO DOS TRATAMENTOS OXIDATIVOS AVANÇADOS**

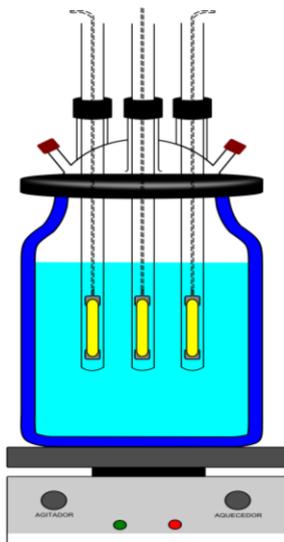
Para avaliar a eficiência dos tratamentos na água de lavagem do biodiesel aplicou-se fotólise (UV) seguida dos tratamentos oxidativos avançados de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, Fenton (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>) e foto-Fenton (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>/UV).

#### **4.3.1 Fotólise (UV)**

Para esse tratamento foi avaliada a eficiência da potência das lâmpadas. Inicialmente colocou-se 1 litro da amostra no reator, constituído por um vidro cilíndrico de 1,2 L, equipado com um revestimento termostático e radiação UV com lâmpadas UV-A (Philips TL 8W-08 FAM), com um máximo de radiação emitida em 365 nm e um fluxo de fótons de  $5,05 \times 10^{-6}$  Einstein.s<sup>-1</sup> (Figura 5). Em seguida, as lâmpadas foram ligadas e a amostra foi submetida à agitação durante 30 e 60 minutos.

Foram utilizadas folhas de papel alumínio para proteger o reator e as lâmpadas de interferências de luminosidade externa, como também proteger o operador do equipamento.

Figura 5 – Reator fotoquímico anular.



#### 4.3.2 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV

No tratamento H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV o reagente utilizado foi H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>a (30% p/v) e as lâmpadas UV descritas anteriormente.

Para o tratamento H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV duas variáveis foram avaliadas, concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e tempo Tabela 3.

Tabela 3 – Planejamento fatorial 2<sup>2</sup> para os experimentos H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV.

ENSAIO	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mg.L <sup>-1</sup> )	Tempo (minutos)
1	1,0 (-)	30 (-)
2	5,0 (+)	60 (+)
3	1,0 (-)	60 (+)
4	5,0 (+)	30 (-)

Para cada ensaio descrito na Tabela 3, foi colocado no reator 1L do efluente do biodiesel. Em seguida, foram adicionados aos ensaios concentrações de 1,0 e 5,0 mg.L<sup>-1</sup> da solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e, posteriormente, as lâmpadas foram ligadas. Os tempos correspondentes de análise foram de 30 e 60 minutos. Em seguida,

após retirar a amostra do reator, a concentração do  $H_2O_2$  foi interrompida pela adição de pequenas quantidades de óxido de manganês para a realização das análises de DQO. Todas as caracterizações realizadas para determinar a eficiência dos tratamentos oxidativos avançados foram realizadas em quatro repetições.

### 4.3.3 Fenton ( $H_2O_2/Fe^{2+}$ ) e foto-Fenton ( $H_2O_2/Fe^{2+}/UV$ )

#### 4.3.3.1 Reagentes

Os reagentes utilizados nos tratamentos de Fenton e foto-Fenton foram  $H_2O_2$  (30%),  $Fe^{2+}$  sob a forma de  $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  e  $H_2SO_4$ .

Nos tratamentos  $H_2O_2/Fe^{2+}$  e  $H_2O_2/Fe^{2+}/UV$  foram avaliadas 2 variáveis, concentrações de  $Fe^{2+}$  e tempo Tabela 4.

Tabela 4 – Planejamento fatorial  $2^2$  para os experimentos  $H_2O_2/Fe^{2+}$  e  $H_2O_2/Fe^{2+}/UV$ .

ENSAIO	$[Fe^{2+}]$ (mg/L)	Tempo (minutos)
1	5 (-)	30 (-)
2	10 (+)	60 (+)
3	5 (-)	60 (+)
4	10 (+)	30 (-)

Para cada experimento, inicialmente, antes de adicionar a amostra (água de lavagem do biodiesel) ao reator, acidificou-se até pH igual a 3 pela adição de  $H_2SO_4$ . Em seguida, colocou-se 1L da amostra no reator e adicionou-se  $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $H_2O_2$  e, posteriormente, 5 e  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  de sais de  $Fe^{2+}$ . Os tempos de amostragem para esse tratamento foram de 30 e 60 minutos respectivamente.

No tratamento  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$ , os quatro ensaios foram realizados utilizando um valor fixo  $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

A escolha da concentração do ferro baseou-se na Resolução CONAMA 357/05 que estabelece um teor máximo de ferro solúvel de  $15 \text{ mg.L}^{-1}$  em efluentes.

#### **4.4 DETERMINAÇÃO DOS TESTES DE TOXICIDADE**

Os testes de toxicidade foram realizados com sementes de alface (*Lactuca sativa*), adquiridas em loja especializada na venda de produtos agrícolas na cidade de João Pessoa - PB. O método, denominado teste de alongamento das raízes, leva em consideração não só o comprimento das raízes após um determinado tempo de exposição ao agente tóxico ou efluente líquido, como também o número de sementes que germinaram durante o período de acompanhamento do teste.

Para os testes de toxicidade foram utilizadas água da primeira e da segunda lavagem, provenientes do biodiesel produzido a partir de óleo de algodão, bem como das amostras submetidas aos tratamentos oxidativos avançados (UV, UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ , Fenton e foto-Fenton).

O ensaio consistiu em colocar 10 sementes de alface sobre papel de filtro umedecido, em  $2,0 \text{ mL}$  água destilada, e acondicionado em placas de Petri. Em seguida, foram adicionados  $2,0 \text{ mL}$  das amostras em estudo, e as placas permaneceram  $120 \text{ h}$ , a  $22 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ , na incubadora, ao abrigo da luz. Após este período, as placas de Petri foram retiradas e contou-se o número de sementes germinadas. Os efeitos inibidores de cada semente foram calculados por medição do comprimento das raízes e comparando com o teste do controle positivo. Cada teste foi realizado em quadruplicada, totalizando 40 sementes de alface para cada amostra. Como controle positivo (CP), utilizou-se água destilada. O efeito sobre a

germinação foi avaliada por meio do percentual do índice de germinação (IG%), conforme Equação 18.

$$IG\% = \frac{(Ga \times La) \times 100}{(Gc \times Lc)} \quad (18)$$

Em que:

(Ga) é o número de sementes que germinaram na amostra; (La) é o comprimento do alongamento das raízes nas amostras, em mm; (Gc) é o número de sementes que germinaram no (CP); (Lc) é o comprimento do alongamento das raízes no (CP), em mm.

Para cada uma das soluções-teste foi avaliada a toxicidade aguda das amostras em termos de CE50 (120 h) a partir dos dados do IG, que expressa a concentração efetiva do agente tóxico (ou efluente líquido) que causa efeito agudo, ou seja, a concentração que reduz em 50% o IG das sementes em 120h de exposição, nas condições do ensaio, expressa em porcentagem.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS ÁGUAS PROVENIENTES DA PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL

A Tabela 5 apresenta os dados da caracterização das águas de lavagens provenientes da purificação do biodiesel metílico de algodão, em relação ao pH, turbidez, condutividade elétrica (CE), DQO, DBO e TOG.

Tabela 5 –Caracterização das águas provenientes da purificação do biodiesel.

AMOSTRA	pH	Turbidez (UNT)	CE (dS.m <sup>-1</sup> )	DQO (mg.L <sup>-1</sup> )	DBO (mg.L <sup>-1</sup> )	TOG (mg.L <sup>-1</sup> )
Água Bruta I	3,8	7368	0,86	184.000	2.150	21.761
Água Bruta II	3,4	158	0,25	160.000	830	2.852

As análises mostram um efluente com valores elevados de turbidez, DQO, DBO e TOG, bem como reduzidos valores de pH e CE. Os valores de pH para as amostras estudadas indicaram que durante o processo de purificação houve a formação de sais de ácidos carboxílicos. Essa hipótese pode ser explicada visto que a acidificação com ácido cítrico, além de promover a neutralização do hidróxido de potássio, também tem como função remover os sais em forma de ácidos graxos livres, desta forma o pH da AGI e AGII tornam-se ácidos. Ngamlertpokin et al. (2011) e Jaruwat et al. (2010), utilizaram ácido sulfúrico para neutralizar o efluente bruto do biodiesel que empregou óleo de fritura como matéria prima e encontraram pH de 2,5.

O valor de CE inferior para AGII mostra uma maior concentração de potássio na primeira água de lavagem.

Semelhantemente, teores mais elevados para os parâmetros de turbidez, DQO, DBO e TOG para AGI em relação à AGII foram observados. Provavelmente, na primeira lavagem do biodiesel uma maior quantidade substâncias é arrastada pela água, tais como os resíduos do catalisador, do álcool e os compostos orgânicos.

Quando ocorre o lançamento de águas residuais, como as provenientes da lavagem do biodiesel, os ésteres presentes formam uma emulsão difícil de ser retirada, contribuindo para a diminuição da transparência da água, aumentando a quantidade de particulados e suspensões coloidais, dificultando a eficiência dos tratamentos.

A legislação ambiental brasileira, de acordo com a resolução CONAMA 430/11, estabelece pH entre 5 e 9 e concentrações de óleos vegetais e gorduras animais de  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  para lançamento de efluentes. Ainda não existem valores específicos para turbidez, DQO e DBO. Entretanto, com relação à turbidez é feita uma ressalva que a qualidade do corpo receptor não ultrapasse um valor até 100 UNT.

Meneses et al. (2012) estudaram o efluente do biodiesel produzido pelo processo de transesterificação alcalina do óleo de algodão e encontraram um efluente turvo de cor branca, com uma lâmina de óleo na sua superfície. As análises realizadas mostraram valores elevados de pH (10) e TOG ( $9.469 \text{ mg.L}^{-1}$ ), e uma baixa CE ( $0,65 \text{ mS.cm}^{-1}$ ).

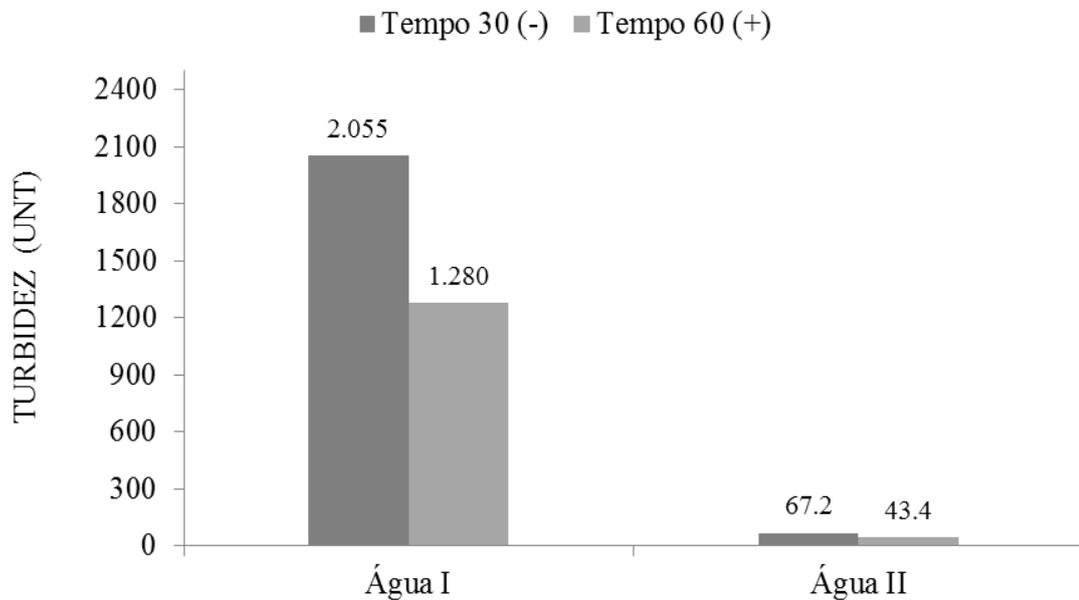
No trabalho de Siles et al. (2010) a água de lavagem de biodiesel obtido de óleo de fritura como matéria prima apresentou quantidades elevadas de glicerina, ácidos graxos, metanol e uma DQO total de  $253.000 \text{ mg.L}^{-1}$ .

Os valores de pH, TOG, CE e DQO obtidos por Meneses e Siles foram diferentes aos encontrados neste presente trabalho. Isto demonstra que no processo de purificação do biodiesel, a água de lavagem pode apresentar características inerentes da amostra ou do processo de obtenção.

## 5.2 TRATAMENTOS DAS ÁGUAS PROVENIENTES DA PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL

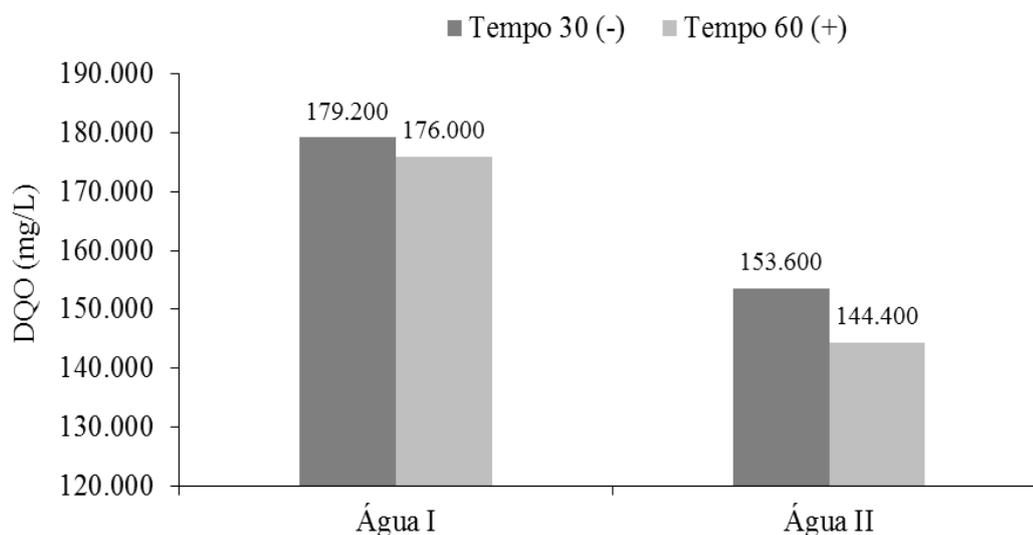
Os resultados de turbidez e DQO em função do tempo de exposição da água de lavagem sob radiação UV podem ser visualizados nas Figuras 6 e 7. Neste tratamento foi observada uma resposta mais significativa na redução destes parâmetros quando houve uma exposição mais prolongada.

Figura 6 – Valores da Turbidez por fotólise das águas de lavagens provenientes da purificação do biodiesel.



Houve uma redução da turbidez de 72,1% e 82,6% para a água da primeira lavagem, e de 57,5% e 72,5% para a água da segunda lavagem, respectivamente, para os tempos 30 e 60 minutos de exposição à radiação UV.

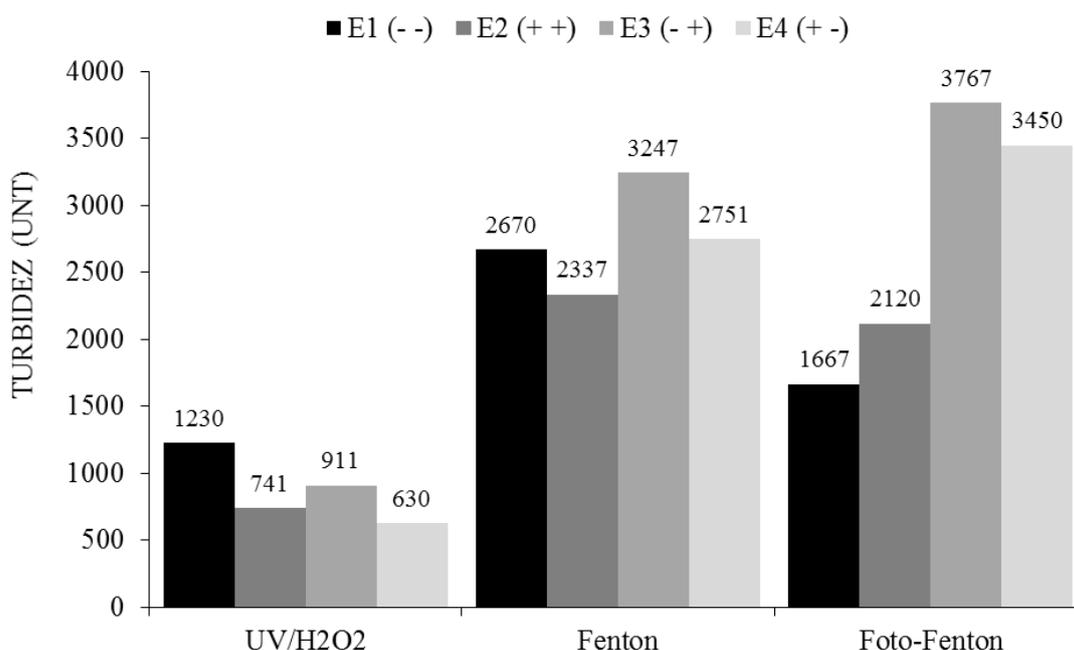
Figura 7. Valores da Demanda química de Oxigênio por fotólise das águas de lavagens provenientes da purificação do biodiesel.



Para o estudo da DQO, em 60 minutos de reação os ensaios realizados para a água I e II apresentaram reduções de 4% e 10%, respectivamente.

Em função da não eficiência do tratamento para DQO foram então procedido outros tratamentos mais eficientes envolvendo  $H_2O_2$  e um processo combinado com sais  $Fe^{2+}/H_2O_2$ . Nas Figuras 8 e 9 estão expostos os resultados de turbidez através do estudo de UV/ $H_2O_2$ , Fenton e foto-Fenton em diferentes condições experimentais.

Figura 8 – Valores da turbidez por UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fenton e foto-Fenton da água proveniente da primeira lavagem do biodiesel. Condições experimentais: UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [E1 (c<sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>=1,0 mg/L; t = 30min); E2 (c<sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>=5,0 mg/L; t = 60min); E3 (c<sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>=1,0 mg/L; t = 60 min); E4 (c<sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>=5,0 mg/L; t = 30 min)]; Fenton e Foto-fenton [E1 (c<sub>Fe<sup>2+</sup></sub>=5,0 mg/L; t = 30 min); E2 (c<sub>Fe<sup>2+</sup></sub>=10,0 mg/L; t = 60 min); E3 (c<sub>Fe<sup>2+</sup></sub>=5,0 mg/L; t = 60 min); E4 (c<sub>Fe<sup>2+</sup></sub>=10,0 mg/L; t = 30 min)].



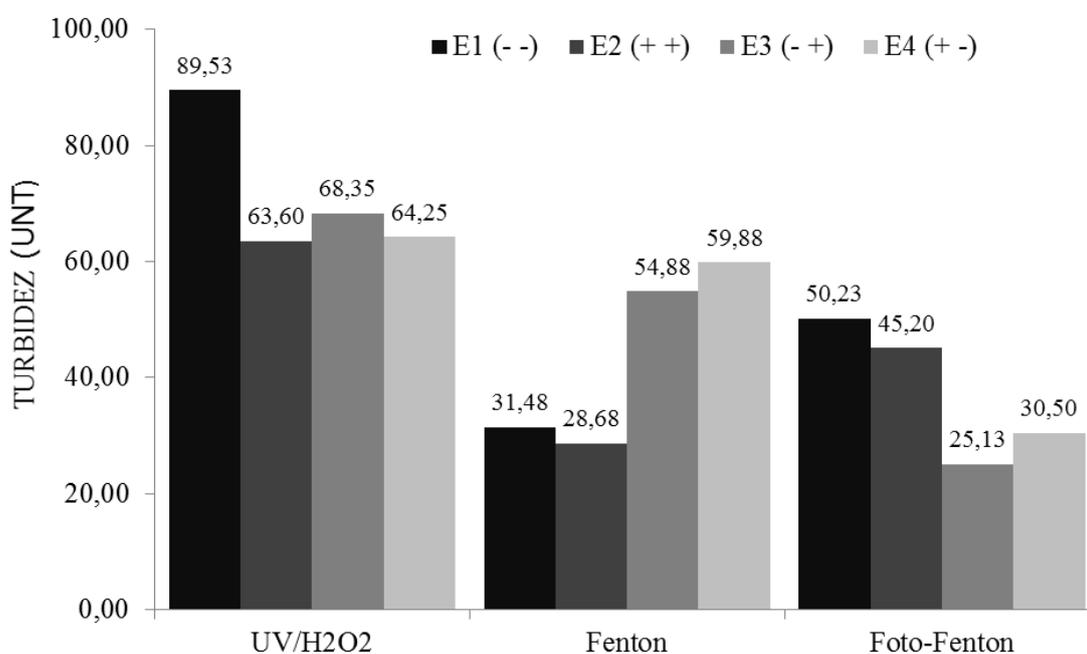
Os dados da turbidez apresentaram significativa redução no decorrer dos tratamentos. Para a AGI, o processo por UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> independentemente da concentração H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aplicado foi mais eficiente nas condições experimentais do ensaio 4, havendo uma redução de 7368 NTU para 630 NTU, correspondendo a uma diminuição 91,4%.

A formação dos radicais hidroxila é capaz de oxidar compostos orgânicos por abstração de hidrogênio, gerando radicais orgânicos e, posteriormente, degradando-os até CO<sub>2</sub>, água e sais inorgânicos (NOGUEIRA, 2007). Assim, em geral, evidencia-se que o tratamento

das águas de lavagens do biodiesel utilizando-se UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é eficiente e pode ser adotado para reduzir a turbidez desse tipo de efluente.

Para o tratamento de Fenton, a condição experimental realizada pelo ensaio 2, reduziu a turbidez em 68,3%. Os resultados obtidos pelo tratamento foto-Fenton nas condições experimentais do ensaio 1 compreenderam 77,4%.

Figura 9 – Valores da turbidez por UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fenton e foto-Fenton da água proveniente da segunda lavagem do biodiesel. Condições experimentais: UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [E1 (c<sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> = 1,0 mg/L; t = 30min); E2 (c<sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> = 5,0 mg/L; t = 60min); E3 (c<sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> = 1,0 mg/L; t = 60 min); E4 (c<sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> = 5,0 mg/L; t = 30 min)]; Fenton e Foto-fenton [E1 (c<sub>Fe<sup>2+</sup></sub> = 5,0 mg/L; t = 30 min); E2 (c<sub>Fe<sup>2+</sup></sub> = 10,0 mg/L; t = 60 min); E3 (c<sub>Fe<sup>2+</sup></sub> = 5,0 mg/L; t = 60 min); E4 (c<sub>Fe<sup>2+</sup></sub> = 10,0 mg/L; t = 30 min)].

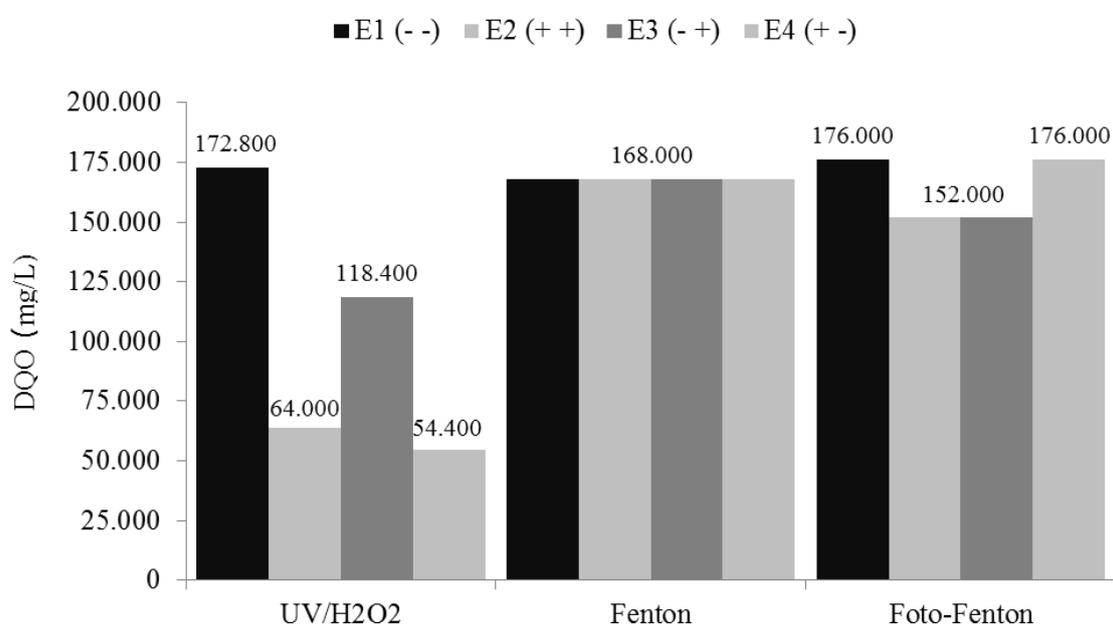


Para a AGII, o tratamento por UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, nas condições experimentais do ensaio 2, reduziu a turbidez em 60%, sendo menos eficiente aos tratamentos de Fenton e foto-Fenton. Os resultados obtidos por Fenton, nas condições experimentais do ensaio 2

atingiram uma redução de 82%. Para a água da segunda lavagem os resultados obtidos por foto-Fenton foram mais eficientes na redução da turbidez quando comparados aos de Fenton. A melhor porcentagem de redução da turbidez obtida por esse tratamento foi de 84% referente ao ensaio 3.

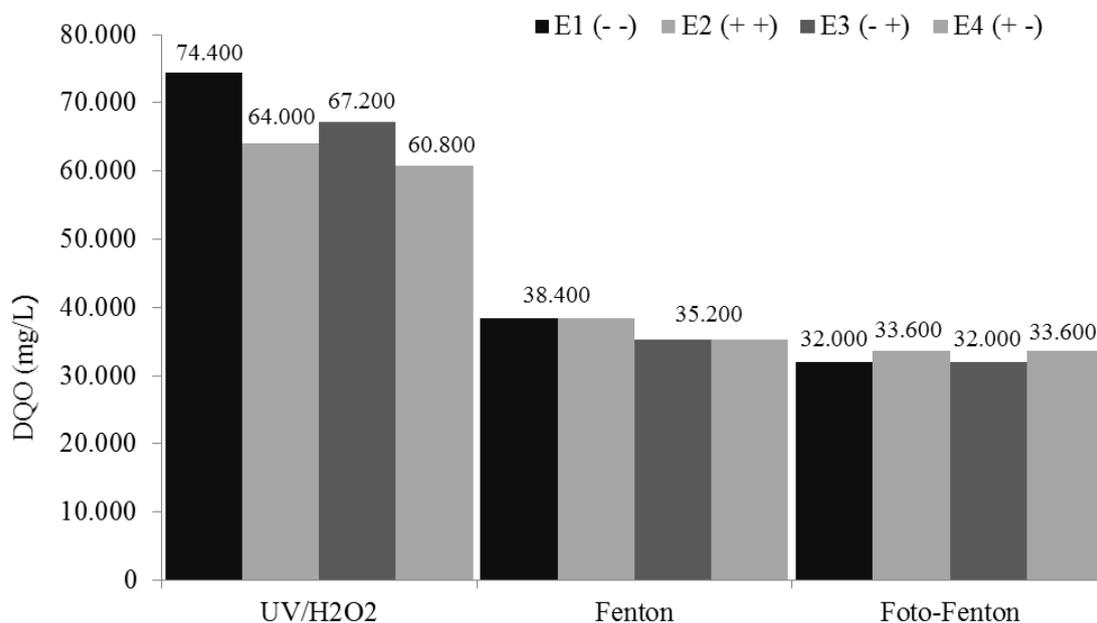
Os resultados da degradação da matéria orgânica das águas provenientes das lavagens do biodiesel e tratada por UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fenton e foto-Fenton, são apresentados por meio dos resultados da DQO nas Figuras 10 e 11.

Figura 10 - Valores da demanda química de oxigênio por UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fenton e foto-Fenton da água proveniente da primeira lavagem do biodiesel. Condições experimentais: UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [E1 (c<sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>=1,0 mg/L; t = 30min); E2 (c<sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>=5,0 mg/L; t = 60min); E3 (c<sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>=1,0 mg/L; t = 60 min); E4 (c<sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>=1,0 mg/L; t = 30 min)]; Foton e Foto-fenton [E1 (c<sub>Fe<sup>2+</sup></sub>=5,0 mg/L; t = 30 min); E2 (c<sub>Fe<sup>2+</sup></sub>=10,0 mg/L; t = 60 min); E3 (c<sub>Fe<sup>2+</sup></sub>=5,0 mg/L; t = 60 min); E4 (c<sub>Fe<sup>2+</sup></sub>=10,0 mg/L; t = 30 min)].



Para a AGI, a melhor redução da DQO foi determinada pelo tratamento UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Nesse tratamento, a maior concentração do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi mais eficiente nas condições experimentais do ensaio 4, apresentando uma redução significativa de 70,4%. No processo de Fenton, os valores da DQO foram constantes, isto é, todos os ensaios apresentaram uma porcentagem de redução de 8,7%, independentemente do tempo de tratamento. Os resultados obtidos por foto-Fenton reduziram a DQO em 17,4%, nas condições experimentais dos ensaios 2 e 3, respectivamente.

Figura 11 - Valores da demanda química de oxigênio por UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fenton e foto-Fenton da água proveniente da segunda lavagem do biodiesel. Condições experimentais: UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [E1 (c<sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>=1,0 mg/L; t = 30min); E2 (c<sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>=5,0 mg/L; t = 60min); E3 (c<sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>=1,0 mg/L; t = 60 min); E4 (c<sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>=1,0 mg/L; t = 30 min)]; Foton e Foto-fenton [E1 (c<sub>Fe<sup>2+</sup></sub>=5,0 mg/L; t = 30 min); E2 (c<sub>Fe<sup>2+</sup></sub>=10,0 mg/L; t = 60 min); E3 (c<sub>Fe<sup>2+</sup></sub>=5,0 mg/L; t = 60 min); E4 (c<sub>Fe<sup>2+</sup></sub>=10,0 mg/L; t = 30 min)].



Para a AGII, o tratamento por UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nas condições experimentais do ensaio 4, reduziu a DQO em 62%. Para os tratamentos de Fenton e foto-Fenton a redução foi de 78%

determinada pelos ensaios 3 e 4 e 80% determinada pelos ensaios 1 e 3.

Para o tratamento de efluentes, devido à simplicidade de sua aplicação, vários trabalhos têm demonstrado a aplicabilidade do  $\text{H}_2\text{O}_2$  e sais ferrosos para a degradação de diferentes compostos orgânicos. Bandara et al. (1996), realizaram estudos de degradação do ácido *p*-nitrotolueno-*o*-sulfônico (p-NTS), comumente encontrado em efluentes de indústrias e verificaram que a utilização do processo foto-Fenton como tratamento único promoveu a total mineralização do contaminante, havendo uma remoção de 60% da DQO, em 30 minutos de análise.

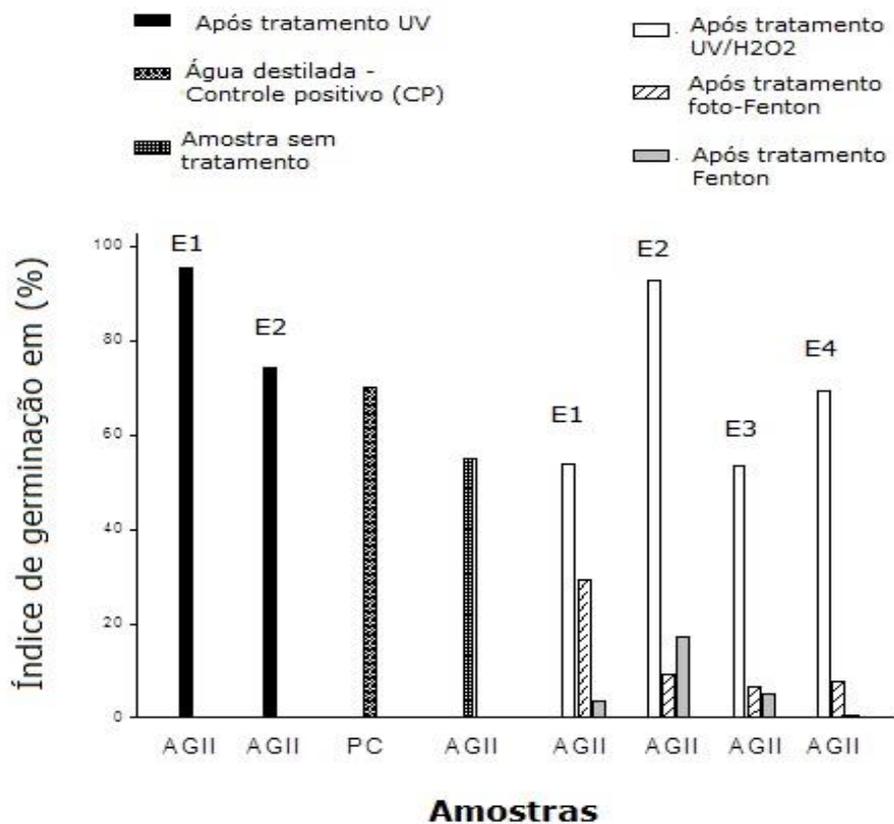
De acordo com Navarro et al. (2011), ocorre a oxidação dos sais de  $\text{Fe}^{2+}$  pelo  $\text{H}_2\text{O}_2$ , durante o processo foto-Fenton, produzindo íons  $\text{Fe}^{3+}$ , complexos de  $\text{Fe}^{3+}$  e radicais  $\text{HO}^\bullet$ . Os íons  $\text{Fe}^{3+}$  são as espécies que absorvem a luz e produzem outro radical  $\text{HO}^\bullet$ , regenerando o  $\text{Fe}^{2+}$  inicial.

### **5.3 TESTE DE TOXICIDADE**

A toxicidade das amostras foi avaliada através de testes de fitotoxicidade utilizando sementes de alface. O resultado da avaliação da água da primeira lavagem antes e após tratamento pelos métodos oxidativos avançados mostrou o potencial tóxico destas amostras, visto que, após 5 dias de incubação não houve germinação de nenhuma semente. Este fato pode ser atribuído aos elevados valores de turbidez e óleos e graxas presentes nas amostras Tabela 5.

Os valores de índice de germinação para o controle positivo (CP), AGII e as amostras submetidas aos tratamentos defotólise (UV), UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ , Fenton e foto-Fenton estão ilustrados na Figura 12.

Figura 12 – Índice de germinação (IG%) da água resultante da segunda lavagem do biodiesel (AG II), do controle positivo (CP) e das águas tratadas por fotólise, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fenton e foto-Fenton. Condições experimentais: [UV E1 (t = 30min); E2 (t = 60min); UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>E1 (c<sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> = 1,0 mg.L<sup>-1</sup>; t = 30min); E2 (c<sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> = 5,0 mg.L<sup>-1</sup>; t = 60min); E3 (c<sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> = 1,0 mg.L<sup>-1</sup>; t = 60 min); E4 (c<sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> = 1,0 mg.L<sup>-1</sup>; t = 30 min)]; Fenton e foto-Fenton [E1 (c<sub>Fe<sup>2+</sup></sub> = 5,0 mg.L<sup>-1</sup>; t = 30 min); E2 (c<sub>Fe<sup>2+</sup></sub> = 10,0 mg.L<sup>-1</sup>; t = 60 min); E3 (c<sub>Fe<sup>2+</sup></sub> = 5,0 mg.L<sup>-1</sup>; t = 60 min); E4 (c<sub>Fe<sup>2+</sup></sub> = 10,0 mg.L<sup>-1</sup>; t = 30 min)].



No efluente bruto as sementes apresentaram uma inibição moderada crescendo aproximadamente 54,9% e a água destilada (CP), o índice de germinação foi de 70,1%. No presente estudo, foi observada uma toxicidade significativa reduzida nos tratamentos por fotólise e UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, sendo o IG% de 95,3% e 92,8%, respectivamente.

Em todos os testes de fitotoxicidade realizados, através destes testes, pode-se observar também que os tratamentos Fenton e foto-Fenton aplicados aos efluentes, não obtiveram germinações significativas. Para os tratamentos realizados por Fenton, observou-se que o ensaio 2, referente aos maiores níveis de concentração alcançou apenas 17%, e foi verificado também que nas condições experimentais do ensaio 4, não houve a germinação das sementes. Para o tratamento de foto-Fenton a melhor resposta foi alcançada nas condições experimentais do ensaio 2 atingindo 36,6%, também considerado um IG% muito baixo. Isso pode ser explicado, em parte, pela presença de sais de ferro que foram adicionados para reação desses dois tratamentos o que possivelmente inibiu o poder germinativo das sementes testadas.

Resultados de estudos anteriores confirmam que o tratamento de efluentes por POAs reduz a toxicidade das amostras. No estudo de Pelegri et al.(2009) houve redução de 80% da toxicidade de efluente contendo chorume tratado por processo de UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Além do tratamento com UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, os testes de toxicidade também foram aplicados a efluentes têxteis após tratamento fotocatalítico com TiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, o resultado obtido foi que durante o processo de tratamento, ocorria aumento de toxicidade, porém o resíduo tratado possuía uma toxicidade inferior à do efluente bruto. Assim como este estudo, contudo, não houve toxicidade significativa na amostra inicial (GARCIA, 2009).

## 6 CONCLUSÕES

- ✓ Segundo a Resolução CONAMA 430/11, os valores de pH e TOG para as águas resultantes da purificação do biodiesel de algodão são inadequados para que estas sejam descartadas em cursos de águas.
- ✓ Após a aplicação do processo por fotólise, ocorre redução (82,6% e 72,5%) da turbidez para as águas resultantes da primeira e segunda lavagem do biodiesel de algodão.
- ✓ A aplicação de tratamentos com processos oxidativos avançados promove redução superior a 90% para a turbidez e 80% para a DQO nas águas resultantes da purificação do biodiesel de algodão.
- ✓ O processo mais eficiente para reduzir a turbidez e DQO da primeira água de lavagem do biodiesel de algodão foi o UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, e para segunda água de lavagem por foto-Fenton, sendo esses tratamentos os recomendados para os respectivos efluentes resultantes da purificação do biodiesel de algodão.
- ✓ A significativa redução da toxicidade das águas de lavagem do biodiesel após os tratamentos com POAs confirma a importância da aplicação desses processos, o que pode contribuir diretamente para evitar danos ao meio ambiente.
- ✓ Em escala real se faz necessário seguir a proposta do trabalho como tratamento, objetivando a produção de efluente industrial que apresente possibilidade de lançamento em corpos receptores dentro dos padrões estabelecidos pela Resolução CONAMA 430/11.

## **7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

- ✓ Além da turbidez e DQO avaliar a eficiência dos tratamentos através de outros parâmetros.
- ✓ Estudar diferentes tratamentos oxidativos avançados com o objetivo de determinar qual seria o mais indicado para as águas de lavagem do biodiesel.
- ✓ Empregar reatores solares como substitutos à radiação UV, a fim de minimizar os custos do tratamento.

## 8 REFERÊNCIAS

ANDRADE, V. T. **Avaliação da toxicidade de água produzida e tratada por processo evaporativo com a finalidade de reuso em solo.** 2009. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

ANDREOZZI, R.; D'APUZZO, A.; MAROTTA, R. **Oxidation of aromatic substrates in water/goethite slurry by means of hydrogen peroxide.** *Water Research*, 36, 4691- 4698, 2002.

ALÉM DE ECONOMIA. Brasil é o 2º produtor de combustíveis do mundo. Disponível em: [www.alemdeeconomia.com.br](http://www.alemdeeconomia.com.br), Acessado em janeiro de 2011.

ALNAIZY, R.; AKGERMAN, A. **Advanced oxidation of phenolic compounds.** *Advances in Environmental Research*, 4, 233-244, 2000.

ANP. **Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.** Disponível em: [www.anp.gov.br](http://www.anp.gov.br), Acessado em: 13 de agosto de 2011.

APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.** 19th ed. Publication office American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington, 1998.

ARENZON, A. **Ensaio ecotoxicológicos no monitoramento da qualidade de águas subterrâneas potencialmente impactadas.** 2004. Tese (Doutorado em Ecologia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

ARRUDA, P. V. Glicerol: **um subproduto com grande capacidade industrial e metabólica.** *Revista Analítica*, 26-56, 2007.

ASTM E 1963-02. **(American Society for Testing and Materials).** Standard Guide for Conducting Terrestrial Plant Toxicity Tests, 2003.

AY, F.; KARGI, F. **Advanced oxidation of amoxicillin by Fenton's reagent treatment.** Journal of Hazardous Materials, 179, 622–627, 2010.

BAIRD, C. **Química ambiental**, tradução da 2ª ed. Bookman, 2002, Porto Alegre.

BANDARA J, MORRISON C, KIWI J, PULGARIN C, PERINGER P. **Degradation/decoloration of concentrated solutions of Orange II. Kinetics and quantum yield for sunlight induced reactions via Fenton type reagents.** Journal of Photochemistry and Photobiology, 66, 99-57, 1996.

BATES, H. G. C.; URI, N. **Oxidation of aromatic compounds in aqueous solution by free radicals produced by photo-excited electron transfer in iron complexes.** Journal American Chemical Society, 75, 2754 – 2759, 1953.

BATISTA, F. **Brasil não tem destino certo para glicerina gerada por biodiesel.** Gazeta mercantil. Disponível em: [www.biodieselbr.com](http://www.biodieselbr.com), Acesso em 05 de outubro de 2011.

BAUTISTA, P. **Application of Fenton oxidation to cosmetics wastewaters treatment.** Journal of Hazardous Materials, 143, 128–134, 2007.

BEATRIZ, A.; ARAUJO, Y. J. K.; DE LIMA, D. P. **Glicerol: um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas.** Química Nova, 34, 306-319, 2011.

BEHRENS, A. **Avaliação da toxicidade aguda em efluentes industriais. 1995.** Monografia (Bacharelado em Biologia) - Universidade Católica do Paraná, Curitiba.

BELAFI-BAKO, K; KOVACS, F; GUBICZA, L. HANCSONK. **Enzymatic biodiesel production from sunflower oil by Candida antarctica lipase in solvent-free system.** Journal Biocatalysis and Biotransformation, 20, 437-439, 2002.

BENSALAH, N.; KHODARY, A.; ABDEL-WAHAB, A. **Kinetic and mechanistic investigations of mesotrione degradation in aqueous medium by Fenton process.**Journal of Hazardous Materials, 189, 479–485,2011.

BERRIOS, M.; MARTÍN MA.; CHICA AF.; MARTÍN A. **Study of esterification and transesterification in biodiesel production from used frying oils in a closed system.** ChemEng J, 160, 473-9, 2010.

BERTOLETTI, E.; NIPPER, M. G.; MAGALHÃES, N. P. **A precisão de testes de toxicidade com Daphnia.** Ambiente, 6, 55-59,1992.

BIODIESELBR.COM. **Tudo sobre biodiesel.** 2009. Disponível em: <http://www.biodieselbr.com/biodiesel/biodiesel.htm>. Acessado em: 15 de agosto de 2011.

BIODIVERSIDADE, Informativo online. Disponível em: [www.biodiversidade.com](http://www.biodiversidade.com), Acessado em: 20 setembro 2009.

BLEDZKA, D. **Degradation of n-butylparaben and 4-tert-octylphenol in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV system.**Radiation Physics and Chemistry, 79, 409–416,2010.

BOUAID, A.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J.**A comparative study of the production of ethyl esters from vegetable oils as a biodiesel fuel optimization by factorial design.**Chemical Engineering Journal, 134,93,2007.

BOUASLA, C.; SAMAR, M. E. H.; ISMAIL, F. **Degradation of methyl violet 6B dye by the Fenton process.**Desalination, 254, 35–41, 2010.

BRAGA, C. F. C. **Avaliação multicriterial e multidecisória no gerenciamento da demanda urbana de água.** Dissertação de Mestrado. Campina Grande: Universidade Federal daParaíba/Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil. 2001.

CAIRNS, J. JR. **Environmental monitoring for the preservation of global biodiversity. The role in sustentable use of the planet.** International Journal of Sustainable Development and World Ecology, 9, 135-150, 2002.

CAIRNS, W. L. **UV technology for water supply treatment.** Water Supply, 13, 211-214, 1995.

CALAND, L. B.; SANTOS, L. S. S.; MOURA, C. V. R.; MOURA, E. M. **Preparation and Study of Bimetallic Compounds Efficiency in the Synthesis of Biodiesel Fuel.** Catalysis Letters, 128, 392-400, 2009.

CANDEIA, R. A.; SILVA, M. C. D.; CARVALHO FILHO, J. R.; BRASILINO, M. G. A.; BICUDO, T.C.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A.G. **Influence of soybean biodiesel content on basic properties of biodiesel-diesel blends.** Fuel, 88, 738-743, 2009.

CARBALLA, M. **Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant.** Water Research, 38, 2918-2926, 2004.

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

CHRISTOFF, P. **Produção do biodiesel a partir do óleo residual de fritura comercial estudo de caso.** 2007. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento de Tecnologia) - Guaratuba, Paraná.

CIOLA R. Fundamentos da Catálise. São Paulo: Edusp, 377, 1981.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL – CETESB. **Ensaio biológico com organismos aquáticos e sua aplicação.** 1990, São Paulo.

CETESB – **COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL.** Variáveis de qualidade das águas. São Paulo. Disponível em: [www.cetesb.sp.gov.br](http://www.cetesb.sp.gov.br), Acesso em: 26 de setembro de 2009.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução CONAMA nº 357/2005**. Disponível em: [www.mma.gov.br](http://www.mma.gov.br), Acessada em Junho 2012.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução CONAMA nº 430/2011** Disponível em: [www.mma.gov.br](http://www.mma.gov.br), Acessada em Janeiro 2013.

COSTA, M. J. C.; SOUZA, J. T.; LEITE, V. D.; LOPES, W. S.; SANTOS, K. D. **Co - digestão anaeróbia de substâncias surfactantes, óleos e lodos de esgotos**. Engenharia Sanitária e Ambiental, 12,433 – 439,2007.

COSTA, C. R. **A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação**. Química Nova, 31, 1820-1830,2008.

DANTAS, T. L. P. **Decomposição de peróxido de hidrogênio em um catalisador híbrido e oxidação avançada de efluente têxtil por reagente Fenton modificado**. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

DANTAS, R. F. **Direct UV photolysis of propranolol and metronidazole in aqueous solution**. Chemical Engineering Journal, 158, 143–147, 2010.

DABDOUB, M. J.; BRONZEL, J. L. RAPIN, M. A. Biodiesel: **visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria**. Química. Nova, 32, 776-792,2009.

DE BONI, L.A.B., GOLDANI, E., MILCHAREK, C. D. SANTOS, F. A. DOS. **Tratamento Físico-Químico da Água de Lavagem Proveniente da Purificação do Biodiesel**. Periódico Tchê Química, 4, 2007.

DELLAMATRICE, P. M. **Biodegradação e toxicidade de corantes têxteis e efluentes da Estação de Tratamento de Águas Residuárias de Americana**. 2005. Tese (Doutorado em Ecologia de Agroecossistemas) – Universidade de Piracicaba, São Paulo.

DIAS, J. M.; ALVIM-FERRAZ, M. C. M. and ALMEIDA, M. F. **Mixtures of Vegetable Oils and Animal Fat for Biodiesel Production: Influence on Product Composition and Quality**. Energy & Fuels, 22, 3889-3893, 2008.

DRANKA, G. G.; FAUSTO, G. L.; RODRIGUES, M. B. **Avaliação do Potencial impactante da água residuária do processo de produção do biodiesel**. 2008. Encontro de Química da Região Sul, SBQSUL.

ENCINAR, J. M.; GONZÁLES, J. F.; RODRÍGUEZ, R. A. **Ethanolysis of used frying oil. Biodiesel preparation and characterization**. Fuel Processing Technology, 88, 513, 2007.

EPA. **United States Environmental Protection Agency**. 2002. Methods for measuring the acute toxicity of effluents and receiving waters to freshwater and marine 136 organisms. ed.5. Disponível em: [www.epa.gov](http://www.epa.gov), Acesso em: 20 out. de 2011.

EPA. **Quality Criteria for Water. U.S.** 2008. Environmental Protection Agency, Washington, DC. Published online. Disponível em: [www.epa.gov](http://www.epa.gov), Acesso em: 20 set. de 2012.

FREIRE, R. S. & MAHMOUD, A. **Métodos emergentes para aumentar a eficiência do Ozônio no tratamento de águas contaminadas**. Química Nova, 30, 198-205, 2007.

FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. **Biodiesel fuel production by transesterification of oils**. Journal Biosci. and Bioengineering, 92, 2001, 405-416.

GARCIA J. C.; SIMIONATO J.I.; ALMEIDA V.C.; PALÁCIO S.M.; ROSSI F.L.; SCHNEIDER M. V.; SOUZA N. E.; **Evolutive Follow-up of the Photocatalytic Degradation of Real Textile Effluents in TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Systems and their Toxic Effects on *Lactuca sativa* Seedlings**. Journal Brazilian Chemical Society, 20, 1589-1597, 2009.

GERPEN, J. V. **Biodiesel processing and production**. Fuel Processing Technology, 86, 1097-1107, 2005.

GHISELLI, G. **Remediação de solos contaminados com pesticidas monoclorados utilizando reagente de Fenton.** Campinas, 2002. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Campinas.

GOLDEMBERG, J. **A modernização do uso da biomassa e consequente inserção do biodiesel na matriz energética brasileira.** 2003. 1º Congresso Internacional de Biodiesel -Ribeirão Preto, São Paulo.

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

HAJI, S.; BENSTAALI, B.; AL-BASTAKI, N. **Degradation of methyl orange by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> advanced oxidation process.** Chemical Engineering Journal, 168, 134–139, 2011.

HELWANI, Z.; OTHMAN, M. R.; AZIZ, N.; KIM, J.; FERNANDO, W. J. N. **Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol: A review.** Applied Catalysis A: General, 363, 1-10, 2009.

Hoekman, S.K.; Broch, A.; Robbins, C.; Cenicerros, E.; Natarajan. M. **Review of biodiesel composition, properties, and specifications.** Renew Sustain Energy Rev, 16:143–69, 2012.

HOFFMANN, M.R.; MARTIN, S. T.; CHOIW.; BAHNEMANN, D. W. **Environmental Applications of Semicondutor photocatalysis.** Chemical Reviews, 95, 69-96, 1995.

HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. **Advanced Chemical Oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment.** Waste Management, 31, 361-377, 1993.

ISO, M.; CHEN, B. X.; EGUCHI, M.; KUD, T.; SHEESTHA, S. Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, 16, 53-58, 2001.

IPEF. **Informativo sementes IPEF** – Abril/98. 1999. Disponível em: [www.ipef.br](http://www.ipef.br), Acessado em março de 2011.

YONG, B. J; RIERA, N.I; BEILY, M. E; BRES, P.A; CRESPO, D. C; RONCO, A. E. **Toxicity of the effluent from an anaerobic bioreactor treating cereal residues on Lactuca sativa.** Ecotoxicology and environmental safety, 76, 182- 186, 2012.

JARUWAT, P.; KONGJAO, S.; HUNSOM, M. **Management of biodiesel wastewater by the combined processes of chemical recovery and electrochemical treatment.** Energy Conversion and Management, 51, 531-7, 2010.

KAPILAN, N.; ASHOUKBABU, T. P and REDDY, R. P. **Technical Aspects of Biodiesel and its Oxidation Stability.** International Journal of ChemTechResearch, 1(2), 278-282, 2009.

KANG, S. F., YEN, H. Y., YANG, M. H. **Treatment of textile effluents by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV oxidation combined with RO separation for reuse.** Journal of Environmental Science and Health Part A-Toxic/ Hazardous Substances & Environmental Engineering, 38, 1327-1339, 2003.

KNOTHE, G. **Biodiesel and renewable diesel: a comparison.** Energy Combust Sci, 36, 364-73, 2010.

KUSIC, H. **Photo-assisted Fenton type processes for the degradation of phenol: A kinetic study.** Journal of Hazardous Materials, 136, 632-644, 2006.

KWON, B.G.; LEE, D.S.; KANG, N.; YOON, J. **Characteristics of p-chlorophenol oxidation by Fenton's reagent.** Wat. Res, 33, 2110 - 2118, 1999.

MACHADO, L.L. **Utilização de Compósito de Carvão/ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Pirita como Catalisadores da Peroxidação de Efluentes Têxteis. 2007.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Florianópolis.

MANBRIM FILHO, O. **Estudos cinéticos das reações de compostos modelos de lignina com peróxido de hidrogênio.** 1999. Tese de Doutorado - Universidade Estadual de Campinas, São Paulo.

MCCOY, M. **Glycerin Surplus - Plants are closing, and new uses for the chemical are being found.** Chemical & Engineering News, 84, 7, 2006.

MACEDO, J. A. **Métodos laboratoriais de análises físico-química e bacteriológica. 2. ed.** 2004. Belo Horizonte, Minas Gerais.

MAGALHÃES, D. P.; FERRÃO-FILHO, A. S. **A ecotoxicologia como ferramenta no biomonitoramento de ecossistemas aquáticos.** Oecologia Brasiliensis, 12, 355-381, 2008.

MATTOS, I.J.; SHIRAISHI, K.A; BRAZ, A.D.; FERNANDES, J.R. **Peróxido de hidrogênio: importância e determinação.** Química Nova, 26, 2003, 373-380.

MEHER, L. C., SAGAR, D. V., NAIK, S. N. **Technical aspects of biodiesel production by transesterification - a review. Renewable and Sustainable.** Energy Reviews, 10, 248-268, 2009.

MENESES, J. M.; VASCONCELOS, R. F.; FERNANDES, T. F.; ARAÚJO, G. T. **Tratamento do efluente do biodiesel utilizando a eletrocoagulação/flotação: investigação dos parâmetros operacionais.** Química Nova, 35, 235-240, 2012.

METCALF, L.; EDDY, H. P. **Wastewater engineering treatment in reuse.** Mcgraw Hill, 2003.

MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C. **Gliceroquímica: Novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel.** Química Nova, 32, 639, 2009.

MUNIZ, L. Produção de biodiesel no Brasil deve crescer 50% em 2010. Disponível em: [www.biodieselbr.com](http://www.biodieselbr.com), Acessado em janeiro de 2011.

NASSIF, S. M. L.; VIEIRA, I. G.; FERNANDES, G. D. **Fatores externos ambientais que influenciam a germinação de sementes.** 1998. Informativo Sementes do Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais, Universidade de São Paulo.

NAVARRO, S. **Removal of ten pesticides from leaching water at pilot plant scale by photo-Fenton treatment.** Chemical Engineering Journal, 167 , 42–49,2011.

NEYENS, E.; BAEYENS, J.A **review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique.**Journal of Hazardous Materials, 33–50,2003.

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

NOGUEIRA, R. F. P.; FONSECA, D. **Photodegradation of phenol and chlorophenols by photofenton process mediated by ferrioxalate.**Eclética Química, 27 169–185, 2002.

NOGUEIRA, R. F. P. **Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton.** Química Nova, 30,400-408, 2007.

NOGUEIRA, R. F. P. **Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados.** Química Nova, 32, 188–197, 2009.

NOUREDDINI, HOSSEIN. **System and process for producing biodiesel fuel with reduced viscosity and a cloud point below thirty-two (32) degrees Fahrenheit.** PatentFull, 4-14,2001.

OLIVEIRA, L. B.; COSTA, A. O. **Biodiesel: Uma Experiência de Desenvolvimento Sustentado.** IX CBE, 4, 17-72, 2002.

OTURAN, M. A. **Oxidative degradation of herbicide diuron in aqueous medium by Fenton's reaction based advanced oxidation processes.** Chemical Engineering Journal,171, 127–135,2011.

PATTARALUK, J.; SANGKORN, K.; MALI, H. **Management of biodiesel wastewater by the combined processes of chemical recovery and electrochemical treatment.** Energy Conversion and Management, 5, 531-7, 2010.

PELEGRINI, R.T, BRITO-PELEGRINI N, N.; PATERNIANI, J. E. S.; BROTA, G. A.; SANTOS, E. M.; SILVA, N.B. **Ensaio biológicos com sementes para avaliar a redução da toxicidade do chorume tratado por processo fotoquímico.** 2009.

PLEANJAI, S.; SHABBIR, H. G.; GARIVAIT, S. **Environmental Evaluation of Biodiesel Production from Palm Oil in a Life Cycle Perspective,**2007.

RAMÍREZ-VERDUZCO, L.F. **Density and viscosity of biodiesel as a function of temperature: empirical models.** RenewSustain Energy Rev, 19, 652-65, 2013.

RAYA-RODRIGUEZ, M.T.; MACHADO, N. A. F. & LEONARDI, S. M. **Parâmetros físicos e químicos das águas superficiais e avaliação da atividade bacteriana em ambientes lóticos receptores da drenagem de mineração de carvão.** Carvão e Meio Ambiente, 492-553, 2000.

RAVERA, O. **Utility and limits of biological and Chemical monitoring of the aquatic environmental.** Annali de chimica, 88, 909-913,1998.

RAVICHANDRAN, L.; SELVAM, K.; SWAMINATHAN, M. **Mineralization of pentafluorophenol using photo-Fenton processes.** Desalination, 260, 18-22, 2010.

RESTANI, G. C. **Efeitos de cepas tóxicas e não tóxicas de *Cylindrospermopsis raciborskii* sobre aspectos do ciclo de vida de *Daphnia laevis* (Cladocera, Daphnidae).** 2011. Dissertação (Mestrado em Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Universidade Federal de Itajubá.

RIZZO, L. **Bioassays as a tool for evaluating advanced oxidation processes in water and wastewater treatment.** Water Reserch, 45, 4311- 4340, 2011.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. **Introdução a química ambiental**. 2ª ed. Bookman,2009.Porto Alegre.

ROSARIO-ORTIZ, F. L.; WERT, E. C.; SNYDER, S. A. **Evaluation of UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment for the oxidation of pharmaceuticals in wastewater**. Water Research, 44, 1440–1448,2010.

SABUDAK, T. M.; YILDIZ.**Biodiesel production from waste frying oils and its quality control**. Waste Management,30:799–803,2010.

SANTOS-JUANES, L. **Dissolved oxygen concentration: A key parameter in monitoring the photo-Fenton process**. Applied Catalysis B: Environmental 104, 316–323,2011.

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

SILVA, M. R. A.; OLIVEIRA, M. C.; NOGUEIRA, R. F.P. **Estudo da aplicação do processo foton-Fenton solar na degradação de efluentes de indústria de tintas**.Eclética,29, 2004.

SILVA, R. B.; MOURA, E. M.; MOURA, C. V. R.; LIMA, J. R. O. **Catalysts of Cu(II) and Co(II) ions adsorbed in chitosan used in transesterification of soy bean and babassu oils A new route for biodiesel syntheses**.BioresourceTechnology, 99, 6793-6798, 2008.

SOUZA, J. B. **Desinfecção de águas com cor e turbidez elevadas: comparação técnica de processos alternativos ao cloro empregando radiação ultravioleta e ácido paracético**. São Carlos, 2000. 147f. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) - Universidade de São Paulo.

SRIRANGSAN, A.; CHAVALPARIT, O. **Treatment of biodiesel wastewater by electrocoagulation process**, 2008.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P. **70º Aniversário do biodiesel em 2007: evolução histórica e situação atual no Brasil.** Química Nova, 30, 2068, 2007.

SUEHARA, K.; KAWAMOTO, Y.; FUJII, E.; KOHDA, J.; NAKANO, Y.; YANO, T. **Biological Treatment of wastewater Discharged from Biodiesel Fuel Production Plant with.** Journal of Bioscience and Bioengineering, 100, 437-442, 2005.

SUGAWARA, T.; KAWASHIMA, N.; MURAKAMI, T. N. **Kinetic study of Nafion degradation by Fenton reaction.** Journal of Power Sources, 196, 2615-2620, 2011.

SUKKASEM, C.; LAEHLAH, S.; HNIMAN, A.; O'THONG, S.; BOONSAWANG, P.; RARNGNARONG, A.; NISOA, M.; KIRDTONGMEE, P. **Upflow bio-filter circuit (UBFC): Biocatalyst microbial fuel cell (MFC) configuration and application to biodiesel wastewater treatment.** Bioresource Technology, 102, 10363-10370, 2011.

TECBIO. Disponível em: [www.tecbio.com.br](http://www.tecbio.com.br), Acessado em setembro 2009.

TEIXEIRA, C. P. de A. B.; JARDIM, W. de F. **Processos Oxidativos Avançados – Conceitos teóricos.** 2004. Caderno temático, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo.

VASCONCELLOS, G. F. **Biomassa-A eterna energia do futuro.** Ed. SENAC. Série Ponto Futuro. 2002, São Paulo.

VICHI, F. M.; MANSOR, M. T.C. **Energia, meio ambiente e economia: O Brasil no contexto mundial.** Química Nova, 32, 757-767, 2009.

VILHUNEN, S. **Removal of organic matter from a variety of water matrices by UV photolysis and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> method.** Journal of Hazardous Materials 179, 776-782, 2010.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de Esgotos**. 3 ed. 2005.Universidade Federal de Minas Gerais, Belo horizonte.

WANG, W. G.; LYONS, D. W.; CLARK, N.N.; GAUTAM, M. **Emissions from nine heavy trucks fueled by diesel and biodiesel blend without engine modification**.Environmental Science. Technologic. 34, 933- 939, 2000.

WEBER, R. **Sistemas costeiros e oceânicos**, Química Nova, 15, 130-137, 1992.

WEBER, C. C.; CYBIS, L. F.; BEAL, L. L. **Reuso da água como ferramenta de revitalização de uma estação de tratamento de efluentes**. Engenharia Sanitária eAmbiental, 15 (02), 119-128,2010.

WHO, 2006. **WaterSanitationand Health**. Disponível em: [www.who.int](http://www.who.int),Acessado em: 28 de Julho de 2011.

WOLS, B. A.; HOFMAN-CARIS, C. H. M. **Review of photochemical reaction constants of organic micropollutants required for UV advanced oxidation processes in water**. Water Rsearch, 46, 2815-2827, 2012.

XIE, W; HUANG, X; LI, H. **Soybean oil methyl esters preparation using NaX zeolites loaded with KOH as a heterogeneous catalyst**.Bioresource Technology, 98, 936-939, 2007.

ZAGATTO; BERTOLETTI.**Ecotoxicologia Aquática - Princípios e Aplicações**. Ed. Rima. 2006, São Paulo.

ZHENG, S; KATES, M; DUBÉ, M.A; MC LEAN, D.D. **Acid-catalyzed production of biodiesel from waste frying oil**.Biomass and Bionergy, 30, 267-272, 2006.

ZHU, H.**Preparation of Biodiesel Catalyzed by Solid Super Base of Calcium Oxide and Its Refining Process**.Chinese Journal of Catalysis, 27, 391-396, 2006.