



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA - UNB

INSTITUTO DE QUÍMICA - IQ

CURSO DE CIÊNCIAS AMBIENTAIS

**AVALIAÇÃO ECOTOXICOLÓGICA E APLICAÇÃO DE
PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS PARA O
TRATAMENTO DA ÁGUA DE LAVAGEM DE BIODIESEL**

LAYANNE SOUZA GUIRRA

BRASÍLIA-DF

JUNHO, 2016

LAYANNE SOUZA GUIRRA

**AVALIAÇÃO ECOTOXICOLÓGICA E APLICAÇÃO DE PROCESSOS
OXIDATIVOS AVANÇADOS PARA O TRATAMENTO DA ÁGUA DE LAVAGEM
DE BIODIESEL**

Monografia apresentada ao Curso de Ciências Ambientais da Universidade de Brasília, como requisito parcial para obtenção de grau de bacharel em Ciências Ambientais, sob orientação da professora Dr^a. Fernanda Vasconcelos de Almeida.

BRASÍLIA-DF
2016

**Avaliação Ecotoxicológica e Aplicação de Processos Oxidativos Avançados para
tratamento da água de lavagem de biodiesel**

Layanne Souza Guirra

Prof. Orientadora: Dr^a. Fernanda Vasconcelos de Almeida

Brasília-DF, 28 de junho de 2016.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr^a. Fernanda Vasconcelos de Almeida (Orientadora)

Instituto de Química da Universidade de Brasília

Prof. Dr^a. Denise Imbroisi (Avaliador)

Instituto de Economia da Universidade de Brasília

Agradecimentos

A Deus pela infinita graça, misericórdia e amor incondicional para com a minha vida.

A minha família, pelo suporte, paciência, pelas palavras de ânimo, em especial a minha mãe que em todos os momentos esteve ao meu lado trazendo palavras de consolo e me incentivando a prosseguir.

Ao meu pai por ser um exemplo e inspiração para mim.

A minha Irmã pelo incentivo e amizade.

As minhas tias Tutuca e Raquel por serem minhas inspiradoras e conselheiras.

Ao Fernando Filho pela sua compreensão, suporte e carinho.

À família ICM da QNE pelas orações e apoio.

A minha orientadora Fernanda Vasconcelos pela paciência, prontidão e conselhos.

Aos professores Rhaul e César, do LABGEN do instituto de biologia da UnB pela colaboração para a realização deste trabalho.

Aos amigos da UnB e do LABGEN, especialmente, Diego Moura, pela colaboração e finais de semana dedicados para realização deste trabalho.

A todos que colaboraram para realização desta conquista.

Aos demais professores dos laboratórios LIMA e AQQUA do IQ/UnB.

À Universidade de Brasília.

Resumo

Desde meados da década de 70, a crise mundial do petróleo impulsionou a crescente necessidade de ampliar, de modo sustentável, o uso de fontes renováveis de energia para fornecer maior segurança ao suprimento energético e reduzir os impactos ambientais associados ao uso dos combustíveis fósseis. O biodiesel pode ser considerado uma alternativa viável ao uso do combustível fóssil, uma vez que a matéria prima para sua produção é renovável e que a sua combustão, comparada ao combustível fóssil, resulta em menor emissão de alguns poluentes atmosféricos. Todavia, a produção de biodiesel exige uma etapa de purificação em que um grande volume de água (entre 3 a 4 vezes o volume de biodiesel produzido) é consumido. Após a purificação, essa água de lavagem apresenta qualidade inapta para o lançamento direto em corpos aquáticos. Este estudo teve como objetivo avaliar a degradação da matéria orgânica e a redução da ecotoxicidade da água de lavagem de biodiesel por meio de processos Foto-Fenton e Fotólise com luz solar. Nos experimentos realizados, um volume de 500 mL de água de lavagem foi submetido aos processos Foto-Fenton (empregando-se ferro e peróxido de hidrogênio) e Fotólise (sem aditivos químicos), ambos utilizando luz solar. O melhor resultado (cerca de 94 % de redução de COT) foi obtido empregando a Fotólise Solar. O tratamento realizado pelo processo Foto-Fenton apresentou uma redução de 91,85 % de COT. As águas de lavagens tratadas (com e sem ajuste de pH) foram submetidas a ensaios ecotoxicológicos com embriões de peixe zebra, quando avaliou-se parâmetros como taxa de mortalidade e taxa de eclosão dos organismos expostos. Os resultados revelaram que a água de lavagem sem tratamento (controle positivo) apresenta elevada toxicidade e exerce um importante efeito de inibição da eclosão dos organismos. A água tratada pelo processo Foto-Fenton apresentou um significativo efeito na eclosão (inibiu a eclosão de cerca de 50 % dos organismos). Já a água submetida à Fotólise Solar apresentou uma redução da toxicidade e não exerceu efeito na eclosão dos embriões. Além disso, a aplicação deste processo não demanda o uso de aditivos químicos e nem de energia elétrica. Sugere-se, portanto, que a Fotólise Solar é uma alternativa promissora para o tratamento da água de lavagem de biodiesel.

Palavras-chave: água de lavagem, Foto-Fenton Solar, Fotólise Solar, ensaios ecotoxicológicos.

Lista de Figuras

Figura 1. Reação de transesterificação do biodiesel.....	17
Figura 2. Perfil das principais matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel no Brasil.....	18
Figura 3. Matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel no Brasil.....	19
Figura 5. <i>Danio rerio</i> (popularmente conhecido como peixe-zebra ou paulistinha).	27
Figura 6. Decantação para separação da fração glicerina do biodiesel.	28
Figura 7. Etapa de purificação do biodiesel.	29
Figura 8. Água de lavagem proveniente do processo de purificação do biodiesel.....	29
Figura 10. Sistema de exposição solar para os processos Foto-Fenton e Fotólise.	31
Figura 11. Sistema de exposição solar para os processos Foto-Fenton e Fotólise com radiômetro.....	31
Figura 14. Avaliação inicial da aplicação do processo Foto-Fenton Solar em recipiente de alumínio.....	36
Figura 15. Redução da concentração de carbono orgânico total em % ao longo do tempo (horas) no processo Foto-Fenton Solar em recipiente de alumínio (FA).....	37
Figura 16. Redução da concentração de carbono orgânico total em % ao longo do tempo (horas) no processo Foto-Fenton Solar em recipiente de vidro (FV).	38
Figura 17. Redução da concentração de carbono orgânico total em % ao longo do tempo (horas) no processo Fotólise Solar em recipiente de alumínio (UV-A).....	39
Figura 18. Redução da concentração de carbono orgânico total em % ao longo do tempo (horas) no processo Fotólise Solar em recipiente de vidro (UV-V).	39
Figura 19. Comparação de todos os tratamentos realizados para redução da concentração de carbono orgânico total em % ao longo do tempo (horas).....	40
Figura 21. Efeito da água de lavagem de biodiesel sem tratamento na mortalidade de embriões de peixe zebra durante 96 horas de exposição.....	43
Figura 22. Efeito da água de lavagem submetida aos processos oxidativos avançados na mortalidade de embriões de peixe zebra durante 96 horas de exposição. Comparação dos métodos de tratamento do efluente na avaliação da toxicidade.....	45

Figura 23. Foto documentação das alterações no desenvolvimento embrionário após exposição à água de lavagem de biodiesel. 47

Figura 24. Taxa de mortalidade (%) de embriões de peixe-zebra expostos durante 96 horas à água de lavagem com pH=7,0. Comparação dos métodos de tratamento do efluente. 48

Lista de Tabelas

Tabela 1. Principais tipos de biocombustível e as respectivas matérias-primas para obtenção.....	16
Tabela 2. Planejamento experimental da realização dos ensaios ecotoxicológicos com embriões de peixe-zebra, concentrações e duração dos ensaios.	34
Tabela 3. Resultados da caracterização química da água de lavagem de biodiesel.	35
Tabela 4. Resultados das análises químicas dos tratamentos realizados na água de lavagem.	42
Tabela 5. Caracterização química das concentrações avaliadas nos ensaios de toxicidade da água de lavagem de biodiesel	43
Tabela 6. Caracterização química das concentrações e dos tratamentos avaliados nos ensaios de toxicidade da água de lavagem de biodiesel.	44
Tabela 7. Porcentagem de eclosão dos embriões de peixe-zebra expostos à água de lavagem de biodiesel ao longo de 96 h.	46
Tabela 8. Porcentagem da mortalidade e da eclosão dos embriões de peixe-zebra expostos aos tratamentos realizados na água de lavagem de biodiesel com pH=7,0.	50

Sumário

1. Introdução.....	12
2. Revisão Bibliográfica	14
2.1. Combustíveis e o meio ambiente.....	14
2.1.2. Biocombustível.....	15
2.1.3. Biodiesel	16
2.1.4. Uso do biodiesel como combustível.....	17
2.1.5. Produção de biodiesel no Brasil	18
2.1.6. Biodiesel e o ambiente.....	20
2.2. A água na purificação do biodiesel.....	21
2.2.1 Condições de qualidade da água.....	23
2.3. Uso dos Processos Oxidativos Avançados (POA) para tratamento de efluentes	25
2.3.1. Reações de Fenton	26
2.3.2. Fotólise	26
2.4. Avaliação Ecotoxicológica	27
3. Métodos e Procedimentos.....	28
3.1. Produção do biodiesel.....	28
3.1.2. Etapa de purificação do biodiesel.....	29
3.1.3. Procedimentos experimentais para o tratamento da água de lavagem de biodiesel.....	29
3.1.4. Tratamento Foto-Fenton Solar.....	30
3.1.5. Fotólise Solar.....	31
3.2. Caracterização da água de lavagem do biodiesel de soja	32
3.2.1. pH	32
3.2.2. Condutividade.....	32
3.2.3. Carbono Orgânico Total (COT)	32
3.3. Ensaio Ecotoxicológicos	32

4. Resultados e Discussão.....	35
4.1. Caracterização química da água de lavagem.....	35
4.1.2. Intensidade luminosa vs tempo (horas)	35
4.1.3. Testes iniciais de viabilidade.....	36
4.2. Ensaios Fotocatalíticos	37
4.3. Ensaios Ecotoxicológicos	42
4.3.1. Caracterização da toxicidade da água de lavagem de biodiesel (amostra controle).....	42
4.3.3. Avaliação do efeito do pH.....	48
5. Conclusões.....	51
6. Referências Bibliográficas.....	53

1. Introdução

A crise no fornecimento energético e a escassez dos recursos naturais são alguns aspectos que demandam buscas por fontes renováveis de energia. Desde meados da década de 70, a crise mundial do petróleo impulsionou a crescente necessidade de ampliar, de modo sustentável, o uso de fontes renováveis de energia para fornecer maior segurança ao suprimento energético e reduzir os impactos ambientais associados ao uso dos combustíveis fósseis (BNDES; CGEE, 2008).

O biodiesel pode ser considerado uma alternativa viável ao uso do combustível fóssil, uma vez que as matérias primas para sua produção são óleos vegetais e, portanto, renováveis (GRANJEIRO, 2009). Além disso, o biodiesel apresenta outra grande vantagem, frente ao combustível fóssil, que é a menor emissão de alguns poluentes atmosféricos (por exemplo, CO) durante sua combustão (DRUMM *et al.*, 2014).

Entretanto, a produção de biodiesel não é um processo sustentável uma vez que na etapa de purificação um grande volume de água (entre 3 a 4 vezes o volume de biodiesel produzido) é consumido. Após a purificação, essa água de lavagem apresenta qualidade inapta para o lançamento direto em corpos aquáticos (GRANJEIRO, 2009).

A água de lavagem do biodiesel apresenta teores de carbono orgânico total (COT) acima de 40000 mg L⁻¹, valores de pH abaixo de 3 ou acima de 9 e demanda bioquímica de oxigênio (DBO) acima de 1600 mg L⁻¹ (BRITO, 2015; GRANJEIRO, 2009), caracterizando-se como um efluente inadequado para descarte nos corpos hídricos de acordo com a Resolução CONAMA 357/2005.

No trabalho desenvolvido por BRITO (2015), os processos Fenton, UV-H₂O₂ e UV-Foto-Fenton foram avaliados e apresentaram uma elevada eficiência na redução da matéria orgânica presente na água de lavagem do biodiesel. Ainda de acordo com BRITO (2015), a maior eficiência foi observada para o processo UV-Foto-Fenton (valor máximo de 93 % de redução de COT).

Diante do exposto, o objetivo deste estudo foi avaliar a degradação da matéria orgânica e a redução da ecotoxicidade em processos Foto-Fenton e Fotólise com luz solar

visando comparar a eficiência dos processos com luz solar aos resultados gerados com luz UV por BRITO (2015).

Objetivos específicos:

- Avaliar o tratamento da água de lavagem do biodiesel por meio dos processos de Foto-Fenton Solar e Fotólise Solar;
- Avaliar comparativamente o desempenho dos processos em dois recipientes: um de vidro e outro de alumínio;
- Realizar análises químicas para determinação dos valores de carbono orgânico total, pH e condutividade antes e após tratamento;
- Avaliar a ecotoxicidade do efluente frente ao peixe zebra antes e após os tratamentos.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Combustíveis e o meio ambiente

O consumo de combustíveis fósseis gera impactos significativos ao ambiente, como a poluição atmosférica, a intensificação do efeito estufa e a geração de resíduos tóxicos, entre outros.

As emissões causadas por veículos automotores incluem uma variedade de substâncias tóxicas, as quais, quando em contato com o sistema respiratório, podem produzir os mais diversos efeitos negativos sobre a saúde. Devido ao processo de combustão, como também da queima incompleta do combustível, as emissões são compostas de gases como: óxidos de carbono (CO e CO₂), óxidos de nitrogênio (NO_x), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) - dentre os quais estão alguns considerados cancerígenos, óxidos de enxofre (SO_x), material particulado (MP), entre outras substâncias (DRUMM *et al.*, 2014).

Óxidos de nitrogênio (NO_x) são formados durante processos de combustão, sendo que suas emissões globais estimadas são de 10 milhões de toneladas por ano provenientes de fontes naturais (1 milhão nos Estados Unidos) e 40 milhões de toneladas por ano provenientes de fontes antropogênicas (6 milhões apenas nos Estados Unidos) (PRIMO, 2005). Os NO_x afetam a saúde humana e contribuem para a acidificação da vegetação e ecossistemas aquáticos. O monóxido de nitrogênio (NO), sob a ação de luz solar, se transforma em NO₂, sendo este um precursor de oxidantes fotoquímicos como o ozônio troposférico (DRUMM *et al.*, 2014).

O Monóxido de carbono (CO), um gás incolor e inodoro, é resultado da queima incompleta de combustíveis de origem orgânica (combustíveis fósseis, biomassa, etc). Por ser um gás inerte, o monóxido de carbono não apresenta grandes ameaças para a vegetação e para materiais expostos ao ambiente, porém, esse gás é bastante tóxico à saúde humana e, ao ser inalado, pode provocar asfixia resultando em morte (DRUMM *et al.*, 2014).

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) são subprodutos da oxidação parcial da matéria orgânica. O comportamento, transporte e destino desses compostos no ambiente dependem de suas características físico-químicas e bioquímicas. Geralmente, os HPA são contaminantes persistentes que sofrem bioacumulação e possuem baixa solubilidade em

água. Os HPA podem causar efeitos toxicológicos no crescimento, metabolismo e reprodução de toda a biota (microrganismos, plantas, biota aquática e animais). Estes compostos são cancerígenos e mutagênicos, podendo estar associados à formação de tumores (CETESB, 2009). A exposição humana a estes compostos, para não fumantes, ocorre principalmente pela via pulmonar ou ingestão de alimentos que possuem essas substâncias.

Dióxido de enxofre (SO₂) é resultante da oxidação do enxofre emitido pela queima de combustíveis fósseis tanto em veículos quanto em instalações industriais. É um dos poluentes precursores da chuva ácida e é também responsável pela degradação de diversos materiais, pela acidificação de sistemas aquáticos e pela destruição de florestas (IAP, 2016).

Partículas totais em suspensão, fumaça e partículas inaláveis resultam da combustão das frações mais complexas de hidrocarbonetos. No sistema respiratório humano, partículas de diâmetro maior ficam retidas no nariz e na garganta, provocando incômodo e irritação. No entanto, as partículas mais finas podem ser inaladas e causar danos tanto ao aparelho respiratório como provocar outros efeitos no organismo, doenças respiratórias, cardíacas e cânceres (IAP, 2016).

Cada um desses poluentes é emitido em maior ou menor quantidade de acordo com o tipo de combustível utilizado, o tipo de motor, a sua regulagem, a manutenção e modo de dirigir (DRUMM *et al.*, 2014).

2.1.2. Biocombustível

Na reunião Rio+20, 196 países desenvolvidos e em desenvolvimento, dentre eles o Brasil, aprovaram o acordo “Rascunho Zero” que deve contemplar diversas ações para conter o aumento da temperatura do planeta. Dentre essas ações, destaca-se a proposta de dobrar a participação da energia renovável na matriz energética global até 2030, por meio da promoção do desenvolvimento e uso de fontes e tecnologias de energia renovável (ONU, 2012).

A substituição dos combustíveis fósseis tem sido motivada por fatores ambientais, econômicos e sociais. Diante desse contexto, uma alternativa relevante é a utilização de biocombustíveis.

O biocombustível pode ser definido como todo produto utilizado para a geração de energia, obtido total ou parcialmente de biomassa (OLIVEIRA, SUAREZ E SANTOS, 2007). Por sua vez, a biomassa é definida como todo recurso renovável que provém de matéria orgânica - de origem vegetal ou animal - tendo por objetivo principal a produção de energia (PNUD, 2010). A Tabela 1 apresenta os principais exemplos de biocombustível e as respectivas matérias-primas para obtenção.

Tabela 1. Principais tipos de biocombustível e as respectivas matérias-primas para obtenção.

Biocombustível	Matéria-prima
Carvão vegetal	Madeira
Álcool	Açúcares (glicose, amido, celulose, etc)
Biogás	Todo tipo de biomassa
Biodiesel	Óleos e gorduras
Bio-óleo	Óleos e gorduras

Fonte: Adaptado de OLIVEIRA, SUAREZ E SANTOS, 2007.

2.1.3. Biodiesel

O biodiesel surgiu como uma alternativa para a substituição ao óleo diesel, contribuindo para minimizar a dependência das importações do petróleo, como também para a redução da poluição atmosférica e para a redução das emissões de dióxido de carbono (já que todo CO₂ emitido será consumido na próxima safra). Esta fonte renovável de energia vem sendo amplamente pesquisada em diversos países (GERIS *et al.*, 2007).

O processo mais comum de produção de biodiesel é a transesterificação utilizando catalisadores básicos homogêneos (GERIS *et al.*, 2007). Denomina-se transesterificação a reação de um éster com um álcool para produzir um éster e um co-produto, o glicerol (Figura 1). O processo global de transesterificação de óleos vegetais e gorduras é uma sequência de três reações reversíveis e consecutivas. Na maioria dos casos, é utilizado um catalisador, NaOH ou KOH, para acelerar a reação (GRANJEIRO, 2009).

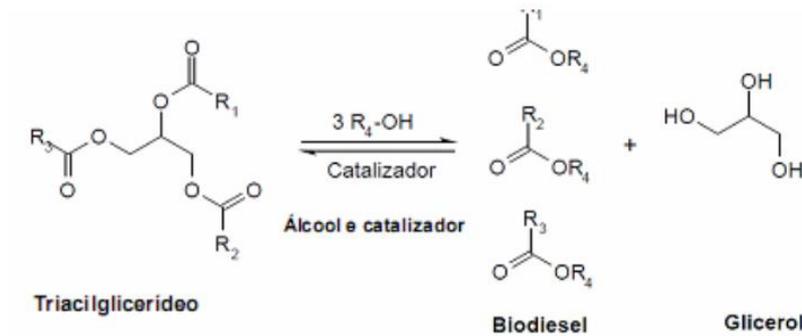


Figura 1. Reação de transesterificação do biodiesel.

Fonte: GRANJEIRO, 2009.

A reação é mais rápida na presença de um catalisador alcalino frente ao de um catalisador ácido. Além disso, em escala industrial, o catalisador alcalino apresenta melhor rendimento, menor custo, menor tempo de reação e menores problemas relacionados à corrosão dos equipamentos (GRANJEIRO, 2009).

2.1.4. Uso do biodiesel como combustível

Em meados da década de 80, diante da elevação do custo e da escassez do petróleo, o Governo Federal instituiu o Programa de Óleos Vegetais (OVEG), quando foi testada a utilização de misturas de biodiesel nos combustíveis. Na época a mistura testada foi com 30% de biodiesel em 70 % de diesel (B30) frente ao puro biodiesel (100 %). Os resultados apontaram a existência de viabilidade técnica, porém os elevados custos de produção do biodiesel, comparado ao óleo diesel, desestimularam a produção de biodiesel em escala comercial (LIMA, 2005).

No ano de 2003, o Ministério Minas Energia (MME) lançou o Programa Combustível Verde - Biodiesel, de modo que foi estabelecida uma meta de produção de 1,5 milhões de toneladas de biodiesel para suprir o mercado interno e destinado à exportação (LIMA, 2005). Em março de 2016, a presidente Dilma Rousseff sancionou os aumentos percentuais de adição obrigatória de biodiesel ao óleo diesel vendido ao consumidor final, estabelecendo uma expansão dos atuais 7 % (B7) para 8 % até um ano a partir daquela data, chegando a 10 % em até 36 meses de vigência da nova legislação.

2.1.5. Produção de biodiesel no Brasil

O Brasil situa-se em uma região tropical que apresenta altas taxas de luminosidade, elevadas temperaturas médias anuais, considerável disponibilidade hídrica e regularidade de chuvas, além de alto potencial para produção de energia renovável.

Atualmente existe uma grande diversidade de matéria-prima utilizada na produção de biodiesel no país (Figura 2), tais como a palma e o babaçu, na região norte, a soja, o girassol e o amendoim nas regiões sul, sudeste e centro-oeste, e a mamona no semiárido nordestino.



Figura 2. Perfil das principais matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel no Brasil.

Fonte: BIODIESELBR, 2016a.

Além da biodiversidade de culturas de matérias-primas, o território nacional passa por diversas latitudes e climas, o que favorece a qualidade do solo e a disponibilidade hídrica para irrigação em escala industrial. Atualmente, a maior parte do biodiesel produzido no Brasil é de origem vegetal, predominantemente provindo da soja (ANP, 2014), conforme apresenta a Figura 3.

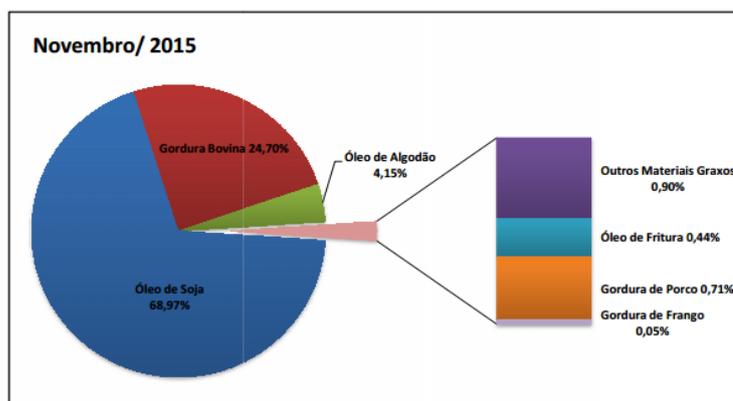


Figura 3. Matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel no Brasil.

Fonte: ANP, 2014.

Entre os outros vegetais matérias-primas da produção de biodiesel brasileira, destacam-se o algodão e o dendê e, em menor proporção, a utilização do sebo bovino que chegou a responder por 25 % da produção nacional em 2008. A mamona foi altamente incentivada, mas ainda não apresentou resultados expressivos, por isso vem perdendo espaço para outras culturas como o pinhão-manso (BIODIESELBR, 2016).

Em 2014, os Estados Unidos foram o maior produtor de biodiesel mundial (4,7 milhões de m³), seguido do Brasil com produção de cerca de 3,4 milhões de m³ e da Alemanha (Figura 4). Em 2015, a produção de biodiesel no Brasil foi de 3.937.269 m³ (MME, 2015).

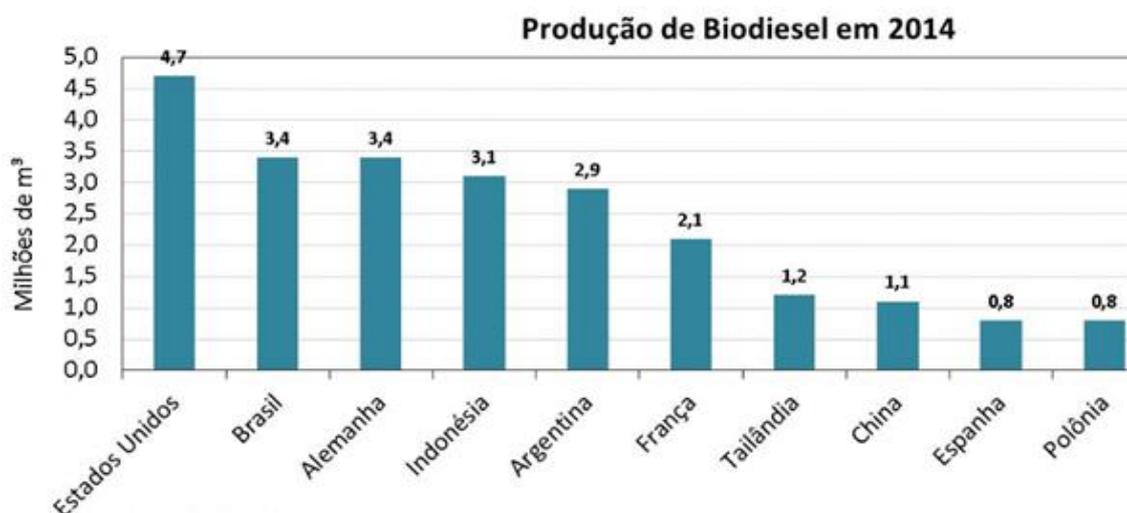


Figura 4. Produção internacional de biodiesel no ano de 2014.

Fonte: Adaptado de MME, 2015.

2.1.6. Biodiesel e o ambiente

O uso de biodiesel favorece a redução de emissões atmosféricas por conter, em sua estrutura, moléculas de oxigênio, que promovem a combustão completa e minimizam a geração de poluentes (BIODIESELBR, 2016a).

Quanto às suas vantagens, destacam-se:

- É uma fonte renovável de energia que pode estimular a geração de emprego e renda para o campo;
- É um bom lubrificante e pode aumentar a vida útil do motor;
- Sua queima favorece uma combustão mais completa, emitindo menos poluentes para a atmosfera;
- Leva a uma ampliação da vida útil do catalisador do sistema de escapamento de automóveis.

Com relação às desvantagens, o uso do biodiesel associado aos combustíveis fósseis aumenta em aproximadamente 10% as emissões de óxido de nitrogênio (NOx), comparando à queima do diesel de petróleo, apesar de não possuir moléculas nitrogenadas em sua constituição (GTI, 2003).

Por outro lado, os grandes volumes gerados de glicerina (principal subproduto) ainda não tem mercado garantido.

Outra importante desvantagem ambiental, observada no Brasil e na Ásia, é a invasão de florestas tropicais, afetando negativamente a biodiversidade, para a produção de lavouras de soja e dendê, matérias-primas potenciais para produção de biodiesel (BIODIESELBR, 2016b).

Com relação ao processo produtivo do biodiesel, este ainda precisa ser otimizado. O metanol é geralmente empregado na produção de biodiesel devido ao tempo de reação reduzido, separação espontânea da glicerina dos ésteres metílicos e alta conversão dos triacilglicerídeos em ésteres. Entretanto, este solvente apresenta elevada toxicidade, é sintetizado a partir de fontes não renováveis e o Brasil não possui autossuficiência para sua produção (BRANDÃO *et al.*, 2007).

Outra problemática de grande importância na produção do biodiesel é a necessidade da etapa de purificação para remoção de impurezas, o que demanda volumes significativos de água e gera grande quantidade de efluente.

2.2. A água na purificação do biodiesel

A cadeia produtiva do biodiesel contempla as etapas de uso de matérias-primas e insumos, transformação, processo de produção e purificação. A etapa de purificação do biodiesel empregando-se a lavagem com grandes volumes de água apresenta muitas desvantagens, porém, é o método mais utilizado pelas indústrias por causa da ausência de alternativas viáveis. A geração de efluentes e seu tratamento comprometem a viabilidade econômica do produto final, pois o efluente não pode ser descartado sem tratamento (QUINTELLA *et al.*, 2009).

Nesta fase de purificação, a água é utilizada para retirar excesso de catalisador, álcool e sabão (proveniente da reação). Quando o catalisador utilizado para obtenção do biodiesel é alcalino, é realizada a lavagem com água acidificada (0,5% HCl). Essa é uma das etapas de grande importância da produção, pois é ela que garante a qualidade do biodiesel produzido (BRITO *et al.*, 2012).

São utilizados em média, para a purificação do biodiesel, um volume três vezes maior de água para cada litro de biodiesel produzido (BRITO *et al.*, 2012). Se o Brasil produz hoje cerca de 3,9 bilhões de litros de biodiesel por ano (MME, 2015), seriam gerados aproximadamente 11,7 bilhões de litros de água de lavagem por ano.

Após a purificação do biodiesel com água, esse resíduo apresenta-se inapto para ser despejado em qualquer corpo hídrico, uma vez que suas características físicas e químicas são impróprias, tais como elevado pH (maior que 10), alta concentração de óleos e graxas, elevada DBO, etc. (BONI *et al.*, 2007).

Com relação ao lançamento de efluentes, a Resolução nº 430 de 2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, estabelece que:

“Art. 3º: Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente nos corpos receptores após o devido tratamento e desde que obedeam às condições, padrões e exigências dispostos nesta Resolução e em outras normas aplicáveis.”

Acerca da definição de efluente, a CONAMA nº 430 de 2011 define como efluente, o termo usado para caracterizar os despejos líquidos provenientes de diversas atividades ou processos.

“Art. 16º: Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente no corpo receptor desde que obedeam as condições e padrões previstos neste artigo, resguardadas outras exigências cabíveis:

I - condições de lançamento de efluentes:

a) pH entre 5 a 9;

b) temperatura: inferior a 40°C, sendo que a variação de temperatura do corpo receptor não deverá exceder a 3°C no limite da zona de mistura;

c) materiais sedimentáveis: até 1 mL L⁻¹ em teste de 1 hora em cone Imhoff. Para o lançamento em lagos e lagoas, cuja velocidade de circulação seja praticamente nula, os materiais sedimentáveis deverão estar virtualmente ausentes;

d) regime de lançamento com vazão máxima de até 1,5 vez a vazão média do período de atividade diária do agente poluidor, exceto nos casos permitidos pela autoridade competente;

e) óleos e graxas: 1. óleos minerais: até 20 mg L⁻¹; 2. óleos vegetais e gorduras animais: até 50 mg L⁻¹;

f) ausência de materiais flutuantes; e

g) Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO 5 dias a 20°C): remoção mínima de 60% de DBO sendo que este limite só poderá ser reduzido no caso de existência de estudo de autodepuração do corpo hídrico que comprove atendimento às metas do enquadramento do corpo receptor;

Art. 18º: O efluente não deverá causar ou possuir potencial para causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos no corpo receptor, de acordo com os critérios de ecotoxicidade estabelecidos pelo órgão ambiental competente.”

2.2.1 Condições de qualidade da água

O artigo primeiro e o artigo terceiro da resolução CONAMA nº 357 de 2005 estabelecem:

Art. 1º: “Esta Resolução dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento dos corpos de água superficiais, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes”.

Art. 3º: “As águas doces, salobras e salinas do Território Nacional são classificadas, segundo a qualidade requerida para os seus usos preponderantes, em treze classes de qualidade (CONAMA nº 357).

A qualidade da água pode ser avaliada com base em um conjunto de parâmetros como, por exemplo:

- Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO): É um indicador que determina a concentração de matéria orgânica biodegradável através da demanda de oxigênio pela respiração de microrganismos. A DBO é um teste padrão, realizado a uma temperatura de 20 °C e durante um período de incubação de 5 dias. A concentração média da DBO em água de lavagem de biodiesel é da ordem de 4.800 mg L⁻¹ (GRANGEIRO, 2009). Comparativamente, nos ambientes naturais (não poluídos) a concentração de DBO é baixa (1 mg L⁻¹ a 10 mg L⁻¹) (FUNASA, 2014).

- Potencial Hidrogeniônico (pH): representa a intensidade das condições ácidas ou básicas do meio líquido, por meio da medição da presença de íons hidrogênio (H⁺). O pH influi na distribuição das formas livre e ionizada de diversos compostos químicos, contribui para um maior ou menor grau de solubilidade das substâncias e define o potencial de toxicidade de vários elementos. As alterações de pH podem ter origem natural (dissolução de rochas, fotossíntese) ou antropogênica (lançamento de efluentes). Em corpos d’água a faixa de pH adequada para manutenção da biota é 6 a 9. Todavia, existem exceções, como é o caso de rios

de cores intensas, devido à presença de ácidos húmicos provenientes da decomposição de vegetação, em que o pH dessas águas é sempre ácido (valores de 4 a 6) (FUNASA, 2014).

- Carbono Orgânico Total (COT): indica o teor da matéria orgânica presente na água e considera as parcelas biodegradáveis e não biodegradáveis da matéria orgânica. A análise de carbono orgânico total (COT) consiste na determinação da concentração de carbono orgânico oxidado a CO_2 , em um forno a alta temperatura, e quantificado por meio de analisador infravermelho. Existem dois tipos de carbono orgânico no ecossistema aquático: carbono orgânico particulado - COP e carbono orgânico dissolvido - COD. O carbono orgânico total na água é um indicador do grau de poluição do corpo hídrico (CETESB, 2009), o qual é proveniente dos seres vivos e também dos efluentes e resíduos. O COT serve como fonte de energia para microorganismos, para biota, bem como para complexação de metais (FLORESCU *et al.*, 2013).

- Oxigênio Dissolvido (OD): é um componente essencial para o metabolismo dos organismos aeróbicos presentes em águas naturais. É indispensável para os seres vivos, especialmente os peixes, os quais geralmente não resistem a concentrações de OD inferiores a $4,0 \text{ mg L}^{-1}$. O OD pode ser provindo do O_2 atmosférico, como também pode ser produzido pelas plantas aquáticas durante a fotossíntese. A redução no OD da água superficial pode ocorrer devido à elevação de temperatura das águas ou quando ocorre eutrofização do corpo hídrico (PARRON, MUNIZ e PEREIRA, 2011).

- Condutividade elétrica (CE): refere-se à capacidade que uma solução aquosa possui em conduzir corrente elétrica. Esta capacidade depende basicamente da presença de íons, da concentração total, mobilidade, valência, concentrações relativas e medidas de temperatura. Soluções de ácidos, bases e sais inorgânicos são relativamente boas condutoras. Já as moléculas de compostos orgânicos que não dissociam em solução aquosa, em sua maioria, conduzem pouca corrente elétrica. A condutividade é determinada por um condutímetro e é expressa em micro Simens por centímetro ($\mu\text{S cm}^{-1}$). As medidas da condutividade indicam o grau de mineralização da água e indicam as variações nas concentrações de minerais dissolvidos (SILVA, FERREIRA e LOGATO, 2001). Elevados valores de CE indicam grau de decomposição elevado. Segundo Harper, Claudia, and Christian Lawrence (2011) o valor da condutividade elétrica desejável para peixes zebra encontra-se entre $300\text{-}2000 \mu\text{S cm}^{-1}$.

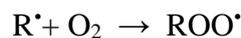
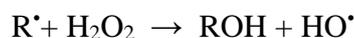
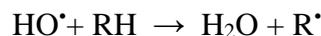
2.3. Uso dos Processos Oxidativos Avançados (POA) para tratamento de efluentes

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) podem ser definidos como métodos de oxidação da fase aquosa mediante a ação de espécies altamente reativas. Esses processos caracterizam-se por transformar grande parte dos contaminantes orgânicos em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos, principalmente por meio dos radicais hidroxila, que atuam num mecanismo de desconstrução do poluente (COMNINELLIS *et al.*, 2008).

O radical hidroxila (OH[•]) é um forte oxidante não seletivo com capacidade de mineralizar compostos orgânicos, devido ao seu elevado potencial de redução (E = 2,73 V). Os POA dividem-se em sistemas homogêneos e heterogêneos. Os sistemas homogêneos não utilizam catalisador na fase sólida, a degradação do contaminante orgânico ocorre por meio do mecanismo de fotólise direta com ultravioleta e geração de radicais hidroxila (MORAES, 2012).

Os sistemas heterogêneos ocorrem em duas ou mais fases na presença de catalisadores sólidos. Diversos agentes oxidantes são utilizados nas reações de oxidação, como o ozônio, o peróxido de hidrogênio, além da radiação UV, ou de combinações como O₃/H₂O₂, O₃/UV, H₂O₂/UV, O₃/H₂O₂/UV (AMORIM, LEÃO e MOREIRA, 2009).

Os radicais OH[•] atacam moléculas orgânicas pela retirada de um átomo de hidrogênio ou pela adição às duplas ligações, conforme apresentam as equações abaixo:



As principais vantagens do uso dos POA são (TEIXEIRA e FIGUEIREDO, 2004):

- Mineraliza o poluente, não apenas transferindo-o de fase;
- Possibilita a transformação de compostos recalcitrantes em produtos biodegradáveis;

- Em muitos casos, consome menos energia, acarretando menor custo;
- Possibilita o tratamento *in situ*;
- É amplamente utilizado na degradação de compostos orgânicos, medicamentos e tratamento de águas residuárias.

2.3.1. Reações de Fenton

Os ensaios de Fenton, descobertos por Henry John Horstman Fenton no século XIX, revelaram que as soluções de peróxido de hidrogénio (H_2O_2) e sais de ferro oxidavam compostos orgânicos (FENTON, 1894).

O peróxido de hidrogénio (H_2O_2) é um forte oxidante e a sua aplicação no tratamento de poluentes inorgânicos e orgânicos está bem estabelecida. Todavia, a oxidação somente por meio do H_2O_2 pode não ser eficaz para elevadas concentrações de certos contaminantes refratários, como os compostos aromáticos altamente clorados e compostos inorgânicos. Devido às baixas taxas de reação do peróxido de hidrogénio, sais de metais de transição (como sais de ferro e luz UV) podem formar radicais hidroxila:

- $\text{H}_2\text{O}_2 + [\text{UV}] \rightarrow 2\text{OH}^\bullet$
- $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}^\bullet + \text{OH}^-$
- $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ + \text{HO}_2^\bullet$

A reação de Fenton acoplada à radiação ultravioleta (UV) aumenta seu poder oxidante e é conhecida por reação Foto-Fenton. Devido à baixa toxicidade do ferro (reagente principal), fácil obtenção e baixo custo, é interessante a utilização das reações Fenton na degradação de compostos orgânicos (GROMBONI, 2008).

2.3.2. Fotólise

A Fotólise pode ser definida como um processo de decomposição química ou dissociação molecular provocada pela absorção de fótons. A radiação ultravioleta (UV)

utilizada no processo de Fotólise pode ser emitida por luz artificial (geralmente provenientes de lâmpadas de mercúrio de baixa pressão) ou por radiação solar (MORAES, 2012).

2.4. Avaliação Ecotoxicológica

Testes ou ensaios de toxicidade são instrumentos da área de Ecotoxicologia, utilizados para a integração de dados biológicos, químicos e físico-químicos. São importantes ferramentas nos estudos ambientais, os quais são empregados para estimar a toxicidade a partir dos níveis de letalidade ou efeito sobre a capacidade de mobilidade dos organismos, em geral em intervalos de tempo de exposição (RODRIGUES, SILVA e SILVA, M., 2009).

O peixe-zebra (Figura 5) é de água doce e natural da Ásia (Tailândia, Índia, Paquistão, Bangladesh, Nepal e Myanmar). Esta espécie é onívora, isto é, alimenta-se principalmente de fitoplâncton e microinvertebrados.



Figura 5. *Danio rerio* (popularmente conhecido como peixe-zebra ou paulistinha).

Fonte: google imagens.

Atualmente o peixe-zebra é um organismo amplamente utilizado como modelo experimental em diversas áreas da ciência, devido à facilidade e baixo custo no cultivo de todos os estágios de vida em laboratório, alta taxa reprodutiva com desova abundante, ao fato dos embriões serem translúcidos - permitindo avaliação do desenvolvimento embrionário e teratologias, ao fato dos peixes serem pequenos - permitindo o cultivo em espaços reduzidos. Por tudo isso o peixe-zebra é um organismo modelo na avaliação de risco ecotoxicológico de produtos químicos (Dooley 2000; Rico 2007).

3. Métodos e Procedimentos

3.1. Produção do biodiesel

A produção do biodiesel foi realizada utilizando óleo de soja comercial no laboratório de Automação, Quimiometria e Química Ambiental (AQQUA) no Instituto de Química (IQ) da Universidade de Brasília (UnB), Campus Darcy Ribeiro.

Os procedimentos para a síntese do biodiesel foram seguidos de acordo com a metodologia proposta pelo Laboratório de Materiais e Combustíveis (LMC) do IQ/UnB. A transesterificação do óleo foi realizada com metanol anidro, sob as condições experimentais descritas a seguir:

Um volume de 1000 mL de óleo de soja foi medido com uma proveta de vidro e transferido para um balão de fundo chato acoplado a um agitador magnético. O óleo permaneceu sob agitação durante 1 hora. Após esse período, adicionou-se uma solução de metóxido de potássio, preparada com 10,05 g de KOH (Vetec) diluídas em 400 mL de metanol (M-TEDIA, grau HPLC). A mistura permaneceu em agitação durante 1 hora e, posteriormente, foi transferida para um funil de separação. A mistura permaneceu em repouso para decantação da glicerina e do biodiesel (Figura 6).

Após o repouso de 24 horas, a fase contendo a glicerina foi coletada e armazenada para futuro tratamento deste resíduo, permanecendo apenas o biodiesel.



Figura 6. Decantação para separação da fração glicerina do biodiesel.

3.1.2. Etapa de purificação do biodiesel

O biodiesel, ainda no funil de separação, foi submetido ao processo de lavagem, com vistas a purificar os ésteres produzidos, removendo resíduos de sabões, ácidos graxos, glicerina e outras impurezas. Para cada litro de biodiesel produzido lavou-se, subsequentemente com três frações de 500 mL de uma solução de 10% de ácido fosfórico (J.T Baker) v/v. Em seguida, adicionaram-se três frações de 500 mL de água proveniente de tratamento com osmose reversa (Figura 7).

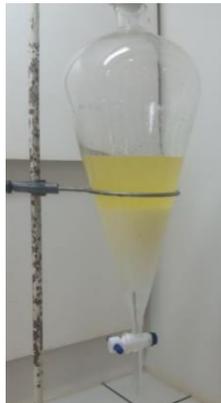


Figura 7. Etapa de purificação do biodiesel com água osmose reversa.

Coletou-se aproximadamente 3 L de água de lavagem (Figura 8) que foram armazenados em frasco de vidro âmbar.



Figura 8. Água de lavagem proveniente do processo de purificação do biodiesel.

3.1.3. Procedimentos experimentais para o tratamento da água de lavagem de biodiesel

Fixou-se o volume de 500 mL de água de lavagem para ser submetida aos processos oxidativos avançados (POA) em dois recipientes retangulares distintos: recipiente de

alumínio e recipiente de vidro. A escolha de dois recipientes para a realização dos tratamentos deve-se ao fato de que o recipiente constituído de alumínio pode refletir os raios solares na amostra aumentando, conseqüentemente, a intensidade luminosa no interior do recipiente e a quantidade de radicais disponíveis para a degradação dos compostos orgânicos.

As dimensões dos recipientes escolhidos foram:

- Recipiente alumínio: 28 cm x 18,5 cm x 5 cm;
- Recipiente de vidro: 29,6 cm x 17,8 cm x 5 cm;

A Figura 9 ilustra o planejamento experimental para o tratamento da água de lavagem.

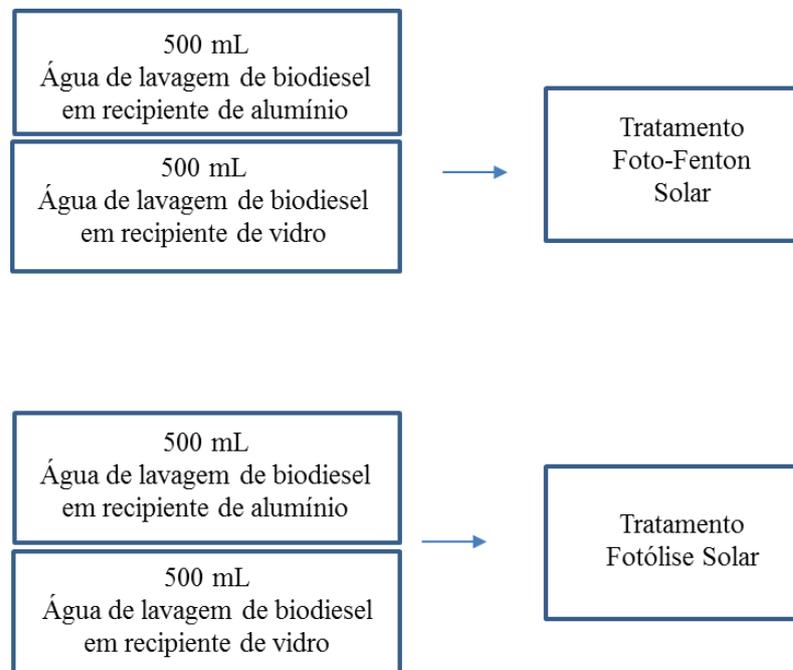


Figura 9. Planejamento experimental do tratamento da água de lavagem de biodiesel.

3.1.4. Tratamento Foto-Fenton Solar

Para o tratamento por meio da reação de Foto-Fenton, foram utilizadas as concentrações de Fe^{2+} e de H_2O_2 otimizadas por BRITO (2015), sendo que: $[\text{Fe}^{2+}] = 20 \text{ mg L}^{-1}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1000 \text{ mg L}^{-1}$ (BRITO, 2016).

Desta forma, pesou-se 500 mg de sulfato ferroso (Vetec) e adicionou-se em 500 mL de amostra (água de lavagem de biodiesel) seguida de 1,25 mL de H₂O₂ (Vetec). Este procedimento foi realizado para a amostra contida no recipiente de alumínio e no recipiente de vidro. Os recipientes foram expostos à radiação solar (Figura 10) e a adição de peróxido foi realizada de 15 em 15 min em ambos os recipientes (Foto-Fenton Alumínio e Foto-Fenton Vidro).

3.1.5. Fotólise Solar

Para os experimentos de Fotólise Solar, 500 mL de água de lavagem foi transferida para o recipiente de alumínio e 500 mL para o recipiente de vidro. Em seguida, os recipientes foram expostos ao sol sem qualquer adição de reagentes (Figura 10).



Figura 10. Sistema de exposição solar para os processos Foto-Fenton e Fotólise.

Alíquotas de cada amostra foram retiradas a cada 60 minutos de exposição à luz solar para o monitoramento de carbono orgânico total. A intensidade luminosa foi mensurada por um radiômetro (Solar Light, PMA 2120) a cada 60 minutos (Figura 11) com o sensor na posição horizontal.



Figura 11. Sistema de exposição solar para os processos Foto-Fenton e Fotólise com radiômetro.

3.2. Caracterização da água de lavagem do biodiesel de soja

A caracterização química da água de lavagem do biodiesel obtido a partir do óleo de soja foi realizada no AQQUA e no Laboratório de Inorgânica e Materiais (LIMA). As amostras foram caracterizadas em relação ao pH, a condutividade e carbono orgânico total (COT).

3.2.1. pH

O pH foi determinado utilizando um pHmetro HANNA, modelo pH 21, previamente calibrado.

3.2.2. Condutividade

A condutividade foi determinada com o medidor multiparâmetro OAKYON, PCD650, previamente calibrado.

3.2.3. Carbono Orgânico Total (COT)

O teor de carbono orgânico total foi realizado com o Analisador TOC-L Shimadzu. Alíquotas de 250 µL de cada amostra foram coletadas e inseridas em balões volumétricos de 25 mL, identificados de acordo com o processo de tratamento e recipiente submetido. O volume final foi ajustado com água por osmose reversa.

3.3. Ensaio Ecotoxicológicos

Com o objetivo de aprofundar o conhecimento sobre os efeitos do efluente da água de lavagem de biodiesel no ambiente, foram realizados ensaios com embriões de peixe zebra para avaliar a toxicidade da solução (água de lavagem de biodiesel) antes e depois da realização de tratamentos para redução de carbono orgânico total (COT).

Todos os ensaios ecotoxicológicos foram realizado no laboratório de Genética Toxicológica (G-Tox/UnB) com a supervisão e o acompanhamento dos pesquisadores Rhaul de Oliveira, Cesar Koppe Grisólia e do doutorando Diego Moura.

Os embriões do peixe zebra utilizados nos testes de embriotoxicidade foram fornecidos pelo sistema de cultivo do próprio laboratório G-Tox/UnB, onde os peixes adultos são mantidos em um sistema recirculante de água, abastecido com água filtrada e aerada. As características físico-químicas do sistema são mantidas em: pH 7,2-7,6; temperatura de 26 ± 1 °C; condutividade 468 μ S.

Para a obtenção de embriões, grupos de peixes machos e fêmeas - na proporção de 1:2, foram colocados em aquários de 10 L, no dia anterior ao teste. No dia seguinte, os peixes adultos foram recolhidos e devolvidos para o sistema de cultivo. A água dos aquários foi filtrada por uma peneira para a separação dos ovos. Posteriormente realizou-se uma primeira triagem dos ovos viáveis, seguida de uma seleção criteriosa dos ovos fertilizados ao estereomicroscópio (Sterioscopic STEMI 2000 - Zeiss). Os ovos considerados impróprios para realização do teste foram descartados. Após a seleção dos ovos, esses foram distribuídos em microplacas de 24 poços, com um ovo em cada poço, conforme ilustra o esquema da Figura 12.

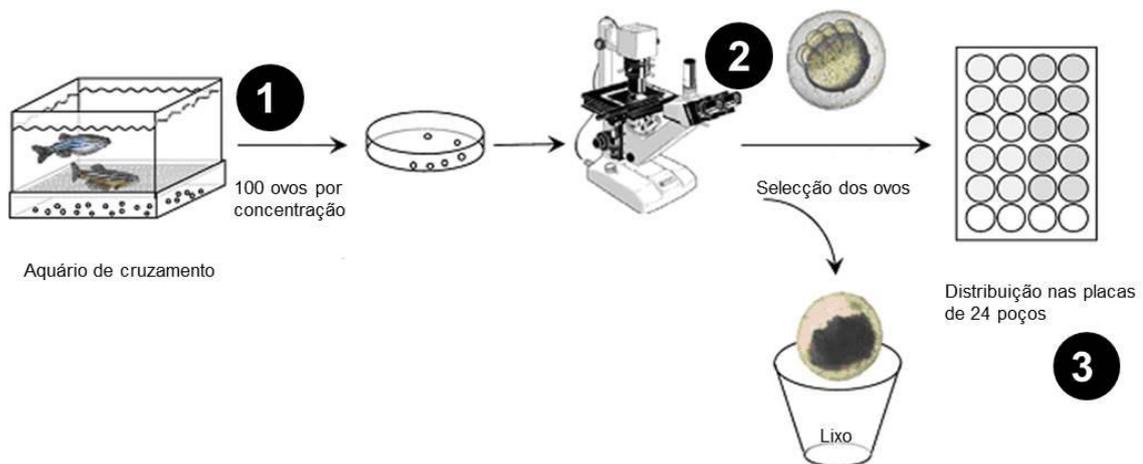


Figura 12. Esquema dos ensaios de toxicidade com embriões de peixe zebra: (1) os ovos são recolhidos dos aquários de cruzamento, (2) ovos selecionados por meio do estereomicroscópio, (3) ovos distribuídos em placas de 24 poços. Adaptado de (Lammer *et al.*, 2009).

Os ovos distribuídos nas microplacas foram expostos às soluções de diferentes tratamentos da água de lavagem de biodiesel com 2 mL de cada concentração de cada tratamento avaliado (Tabela 2). Os ensaios com embriões foram baseados no protocolo para

avaliação de toxicidade da OCDE: *Fish Embryo Toxicity – FET – Test* (OECD, 2013). Os ensaios foram condicionados em uma incubadora climática com condições idênticas ao sistema de cultivo. As soluções teste foram preparadas com a água de cultivo de peixe-zebra. Todos os ensaios foram realizados em triplicata com um total de 60 organismos por concentração. A duração dos testes foi de 96 h. Avaliou-se a mortalidade antes e após a eclosão (coagulação dos ovos e morte de embriões).

Para verificar a toxicidade em relação aos tratamentos executados, ensaios toxicológicos foram realizados em um total de nove amostras: controle (sem tratamento), Foto-Fenton em recipiente de alumínio (FA), Fotólise em recipiente de alumínio (UV-A), Foto-Fenton em recipiente de vidro (FV) e Fotólise em recipiente de vidro (UV-V). Todas essas amostras foram avaliadas sem ajuste de pH e para pH= 7,0 (utilizando-se KOH, Vetec, 8,0 mM).

Em cada amostra, 3 concentrações de exposição foram avaliadas, incluindo um grupo controle (água de cultivo do sistema). A Tabela 2 ilustra as condições experimentais empregadas neste ensaio.

Tabela 2. Planejamento experimental da realização dos ensaios ecotoxicológicos com embriões de peixe-zebra, concentrações e duração dos ensaios.

Amostra	Concentrações de água de lavagem (%)	Duração (horas)
CTL	0.01; 0.1; 1	96
FA	0.01; 0.1; 1	96
FV	0.01; 0.1; 1	96
UV-A	0.01; 0.1; 1	96
UV-V	0.01; 0.1; 1	96
CTL pH 7	0.01; 0.1; 1	96
FA pH 7	0.01; 0.1; 1	96
FV pH 7	0.01; 0.1; 1	96
UV-A pH 7	0.01; 0.1; 1	96
UV-V pH 7	0.01; 0.1; 1	96

4. Resultados e Discussão

4.1. Caracterização química da água de lavagem

Nesta etapa, realizou-se a caracterização da água de lavagem (amostra controle) antes de submeter aos processos Foto-Fenton solar e Fotólise solar. Foram avaliados os parâmetros COT, pH e condutividade, os quais estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Resultados da caracterização química da água de lavagem de biodiesel.

Variável	Resultado
COT	4.206 (mg L ⁻¹)
pH	1,3
Condutividade	34.400 (μS cm ⁻¹)

Os resultados da caracterização da água de lavagem não estão em conformidade aos valores recomendados pela Resolução CONAMA n° 430 de 2011, que fixa o pH entre 5 a 9 para condições de lançamento de efluentes. O teor de COT se encontra distante do valor máximo permitido para qualidade de água, uma vez que a Resolução CONAMA n° 357 de 2005 estabelece um valor de até 3 mg L⁻¹ de carbono orgânico total em águas salinas.

Com relação ao resultado da condutividade elétrica encontrada na amostra, o valor desejável para o desenvolvimento do peixe zebra se encontra entre 300-2.000 μS cm⁻¹ (ver seção 2.2.1.). Todavia, o valor encontrado na caracterização da água de lavagem foi igual a 34.400 μS cm⁻¹ (Tabela 3), o que representa um valor muito superior ao desejável.

4.1.2. Intensidade luminosa vs tempo (horas)

A Figura 13 apresenta a intensidade luminosa durante o tempo de exposição solar dos tratamentos avaliados. O monitoramento foi realizado por um radiômetro (ver seção 3.1.5) a cada 1 hora de exposição à radiação solar. Observa-se que o nível de intensidade luminosa é maior nas primeiras horas experimentais (2-6 horas).

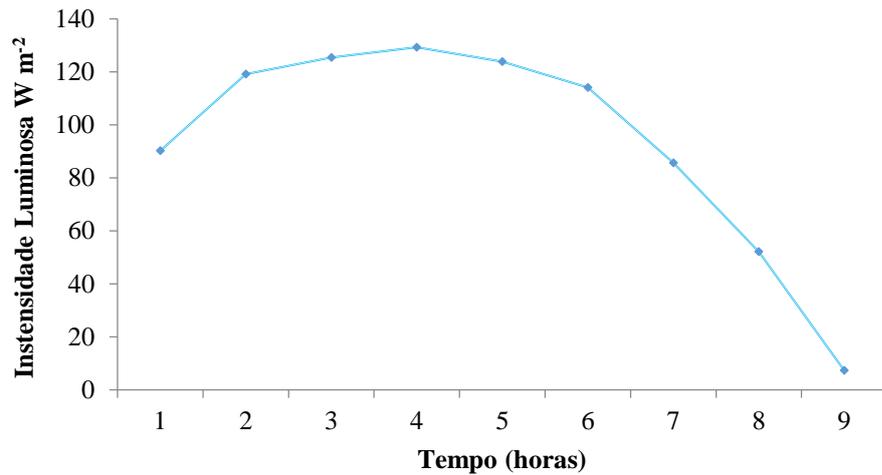


Figura 13. Registro da intensidade luminosa em $W m^{-2}$ ao longo do tempo (horas) de exposição das amostras ao sol.

4.1.3. Testes iniciais de viabilidade

Para verificar a viabilidade do método, realizou-se um teste preliminar de redução de COT pelo processo Foto-Fenton Solar em recipiente de alumínio. Verificou-se que o método foi eficiente na remoção de grande parte da carga orgânica contida na amostra, uma vez que durante 150 minutos (2,5 horas) de exposição ao sol a amostra apresentou uma redução de 75,34% de COT, conforme representa a Figura 14.

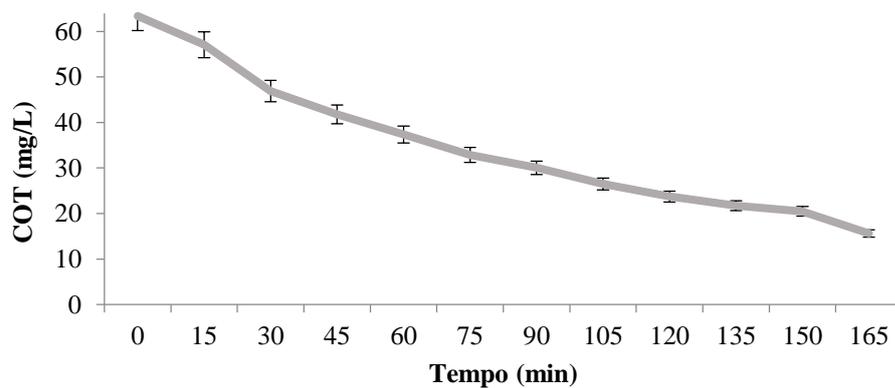


Figura 14. Avaliação inicial da aplicação do processo Foto-Fenton Solar em recipiente de alumínio.

4.2. Ensaios Fotocatalíticos

Os resultados apresentados a seguir representam as amostras que foram submetidas aos processos oxidativos avançados em dois dias consecutivos de exposição à luz solar durante 6 horas ao dia (12 h total de exposição).

Tratamento Foto-Fenton Solar em recipiente de alumínio (FA)

A Figura 15 apresenta a redução de COT (%) ao longo do tempo (horas) pelo tratamento Foto-Fenton Solar em recipiente de alumínio, processo identificado como “FA”. Observa-se que em até 7 horas de exposição ao sol a redução de COT foi significativa. Porém, do período de 8 à 11 horas de exposição a concentração de COT permaneceu praticamente constante, caracterizando a presença de matéria orgânica de difícil degradação (mais recalcitrante).

A aplicação do processo FA reduziu em 91,85%, quando comparado com a amostra controle, isto é, a concentração de COT na água de lavagem sem tratamento.

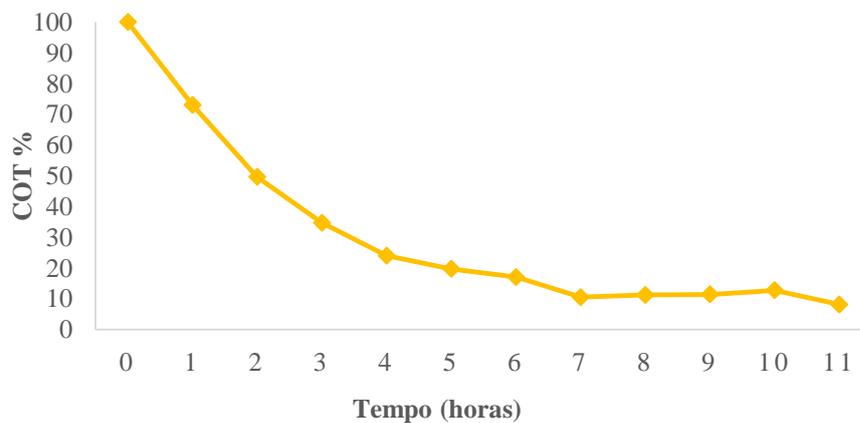


Figura 15. Redução da concentração de carbono orgânico total em % ao longo do tempo (horas) no processo foto-Fenton Solar em recipiente de alumínio (FA).

Tratamento Foto-Fenton Solar em recipiente de vidro (FV)

Segundo a Figura 16, o processo Foto-Fenton Solar em recipiente de vidro, identificado como “FV”, apresenta um perfil semelhante ao processo anterior (FA), pois em até 7 horas de exposição a redução de COT foi significativa e após esse período permaneceu com poucas modificações. A aplicação do processo FV reduziu 89,38% a concentração de carbono orgânico total na água de lavagem de biodiesel.

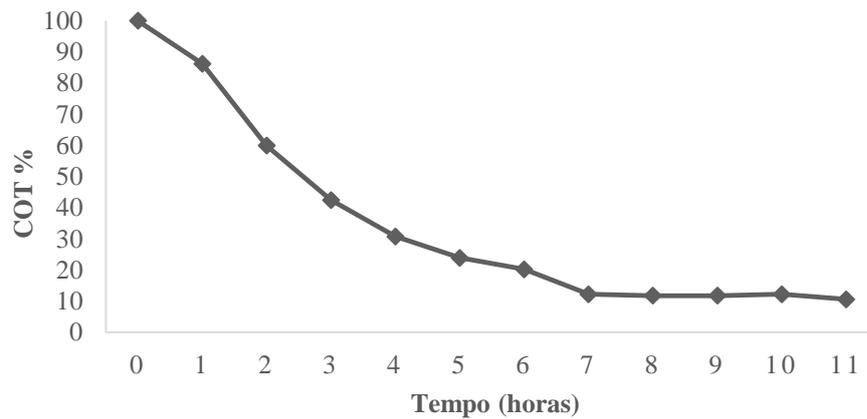


Figura 16. Redução da concentração de carbono orgânico total em % ao longo do tempo (horas) no processo Foto-Fenton Solar em recipiente de vidro (FV).

Tratamento Fotólise Solar em recipiente de alumínio (UV-A)

No processo de Fotólise solar em recipiente de alumínio, identificado como “UV-A” (Figura 17), nota-se que a redução de COT é levemente superior aos processos descritos anteriormente, uma vez que esse tratamento apresentou redução de 94,74% da concentração de COT na água de lavagem de biodiesel durante as mesmas 11 horas de experimento.

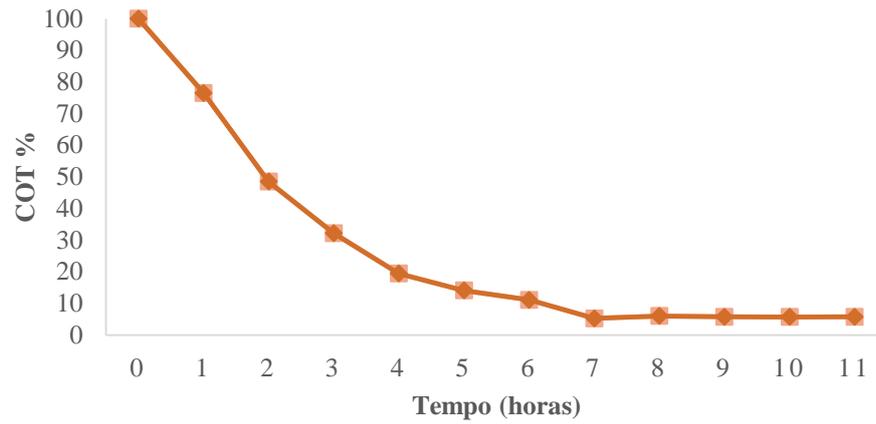


Figura 17. Redução da concentração de carbono orgânico total em % ao longo do tempo (horas) no processo Fotólise Solar em recipiente de alumínio (UV-A).

Tratamento Fotólise Solar em recipiente de vidro (UV-V)

O processo Fotólise Solar em recipiente de vidro, identificado como “UV-V” (Figura 18), apresentou uma redução de 94,98% da concentração de COT na água de lavagem de biodiesel.

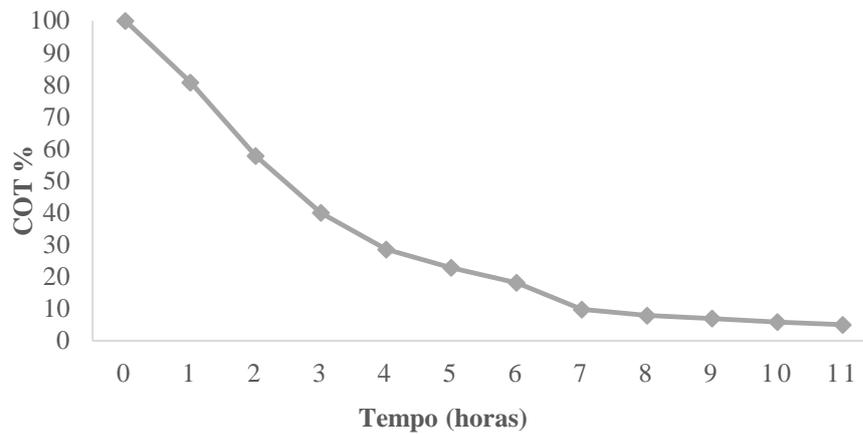


Figura 18. Redução da concentração de carbono orgânico total em % ao longo do tempo (horas) no processo Fotólise Solar em recipiente de vidro (UV-V).

Comparação entre os processos de tratamento do efluente da água de lavagem

A Figura 19 apresenta a redução do teor de COT em todos os tratamentos aplicados nesse estudo, destacando-se a semelhança no perfil de degradação. Vale ressaltar que todos os processos avaliados apresentaram uma redução de COT acima de 89,0%.

Em termos de redução do teor da matéria orgânica, os processos de Fotólise Solar, que consistem somente na exposição da amostra à radiação solar, apresentaram resultados superiores quando comparados aos processos de Foto-Fenton Solar, uma vez que os tratamentos realizados por Fotólise Solar representaram as maiores reduções de COT (94,7% e 94,9%).

Os resultados obtidos por BRITO (2015) apontaram remoções de COT de aproximadamente 93% pelo processo Foto-Fenton. Os resultados foram alcançados por meio de um reator tipo tanque, caseiro, equipado com uma lâmpada de mercúrio de alta pressão ($\lambda = 254 \text{ nm}$) e de potência igual a 125 W. Além das maiores reduções de COT entre os tratamentos avaliados, os processos da Fotólise solar realizados neste estudo não demandam uso de aditivos químicos, nem de lâmpadas, desta forma reduzem os custos com os reagentes e com energia elétrica.

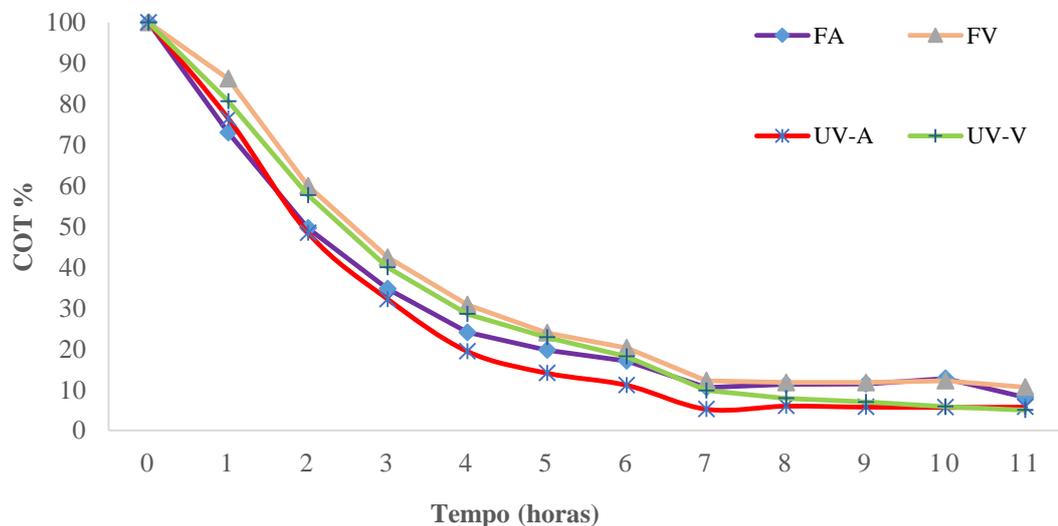


Figura 19. Comparação de todos os tratamentos realizados para redução da concentração de carbono orgânico total em % ao longo do tempo (horas).

A Figura 20 apresenta a água de lavagem antes e após todos os processos de tratamento. Observa-se que a água de lavagem sem nenhum tratamento (a) apresenta uma coloração mais esbranquiçada, porém após a submissão da amostra aos tratamentos, ocorre um clareamento na cor, tornando-a mais incolor. A amostra tratada pelo processo Foto-Fenton em recipiente de alumínio (c) apresenta uma cor amarelada, sugere-se que devido ao uso dos aditivos químicos da reação (sulfato de ferro e peróxido de hidrogênio) em reação ao recipiente de alumínio, formam-se algumas substâncias responsáveis por esta coloração. Nota-se que os processos envolvendo somente a Fotólise solar (d e e) apresentam um aspecto físico mais semelhante ao da água limpa.

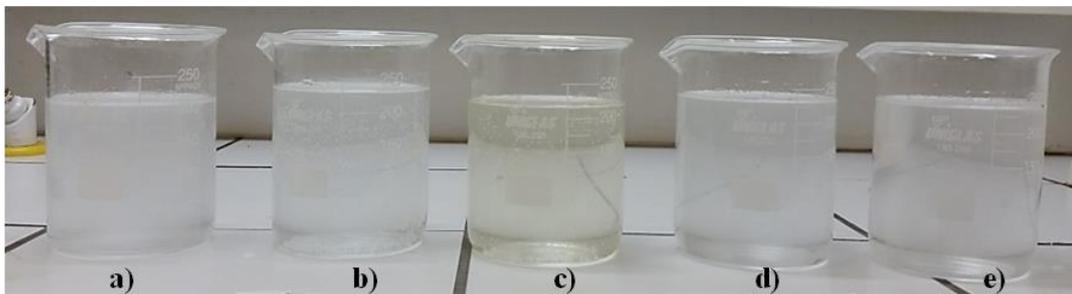


Figura 20. Água de lavagem de biodiesel após a aplicação em todos os POA: (a) amostra controle, (b) Foto-Fenton em recipiente de vidro, (c) Foto-Fenton em recipiente de alumínio, (d) Fotólise em recipiente de vidro, (e) Fotólise em recipiente de alumínio.

A Tabela 4 apresenta as características químicas de todos os processos de tratamento avaliados neste estudo. Observa-se que mesmo com os tratamentos realizados e com uma redução de até 94,9% de COT, as concentrações de matéria-orgânica presentes nas amostras permanecem elevadas. Vale ressaltar que o valor de pH das amostras após os tratamentos permanece baixo. Os processos utilizando o recipiente de alumínio elevaram discretamente o valor do pH e também reduziram a condutividade elétrica das amostras.

Tabela 4. Resultados das análises químicas dos tratamentos realizados na água de lavagem.

Amostra	Concentração COT (mg L⁻¹)	pH	Condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$)
Controle	4.206	1,31	34.400
FA	343	1,76	13.540
FV	447	1,33	34.910
UV-A	296	1,54	22.200
UV-V	211	1,38	36.130

Por meio dos tratamentos realizados pode-se inferir que a aplicação dos processos Foto-Fenton Solar e Fotólise Solar foram eficientes na redução do teor de COT na água de lavagem de biodiesel. Todavia, ainda é possível observar desconformidades nos parâmetros avaliados nesse estudo químico da água de lavagem em relação à legislação para o lançamento de efluentes. Os valores de pH da água de lavagem não estão enquadrados nos valores permitidos pela legislação de lançamento de efluente (CONAMA 430/2011), portanto este efluente permanece inapto para o lançamento direto em qualquer corpo hídrico. Com relação aos valores de COT, apesar de não constarem na resolução CONAMA 430/2011 ainda estão muito acima de valores típicos de águas naturais, uma vez que as águas salinas de classe 1 devem observar as condições de COT de até 3 mg L⁻¹ (CONAMA 357/2005).

4.3. Ensaio Ecotoxicológicos

4.3.1. Caracterização da toxicidade da água de lavagem de biodiesel (amostra controle)

A Tabela 5 apresenta as características químicas do efluente da água de lavagem de biodiesel avaliadas nas três concentrações para os testes de toxicidade com embriões de peixe zebra.

Tabela 5. Caracterização química das concentrações avaliadas nos ensaios de toxicidade da água de lavagem de biodiesel

Amostra	Concentração		Condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$)
	água de lavagem (%)	pH	
Controle	0,01	6,86	479
	0,1	3,78	494
	1	2,56	1800

A Figura 21 apresenta a porcentagem da mortalidade nas concentrações analisadas. Observa-se que na concentração 0,01% (a mais diluída) a mortalidade após os quatro dias de exposição é abaixo de 10%, todavia na concentração de 1% da água de lavagem a mortalidade atinge 100% no primeiro dia de exposição.

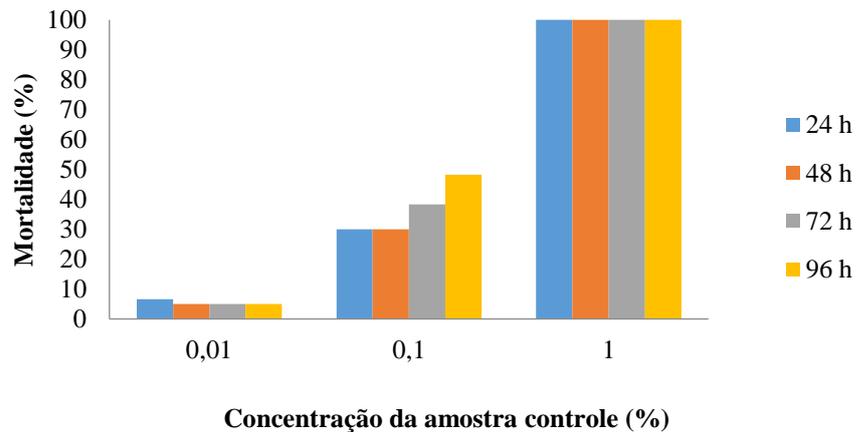


Figura 21. Efeito da água de lavagem de biodiesel sem tratamento na mortalidade de embriões de peixe-zebra durante 96 horas de exposição.

4.3.2. Comparação dos métodos de tratamento

Nesta etapa, foram avaliadas as taxas de mortalidade e de eclosão do embriões de peixe zebra expostos à água de lavagem após os tratamentos realizados. Inicialmente, realizou-se uma caracterização química das concentrações avaliadas no estudo (Tabela 6).

Tabela 6. Caracterização química das concentrações e dos tratamentos avaliados nos ensaios de toxicidade da água de lavagem de biodiesel.

Amostra	Concentração dos		pH	Condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$)
	tratamentos realizados na	água de lavagem (%)		
FA	0,01		6,65	451
	0,1		4,23	457
	1		2,87	1100
FV	0,01		6,58	1100
	0,1		4	1100
	1		2,54	3800
UV-A	0,01		6,87	370
	0,1		4,33	455
	1		2,72	1400
UV-V	0,01		6,76	512
	0,1		4,09	1030
	1		2,58	3380

A Figura 22 apresenta os resultados de toxicidade obtidos após os tratamentos realizados no efluente da água de lavagem de biodiesel. Nota-se que em todos os tratamentos, a concentração de 1 % é extremamente tóxica para os organismos, resultando na morte de todos os indivíduos em 24 h de exposição. Observa-se que a amostra sem tratamento (CTL) na concentração de 0,1 % apresenta uma toxicidade maior que as amostras tratadas em todos os dias de exposição analisados.

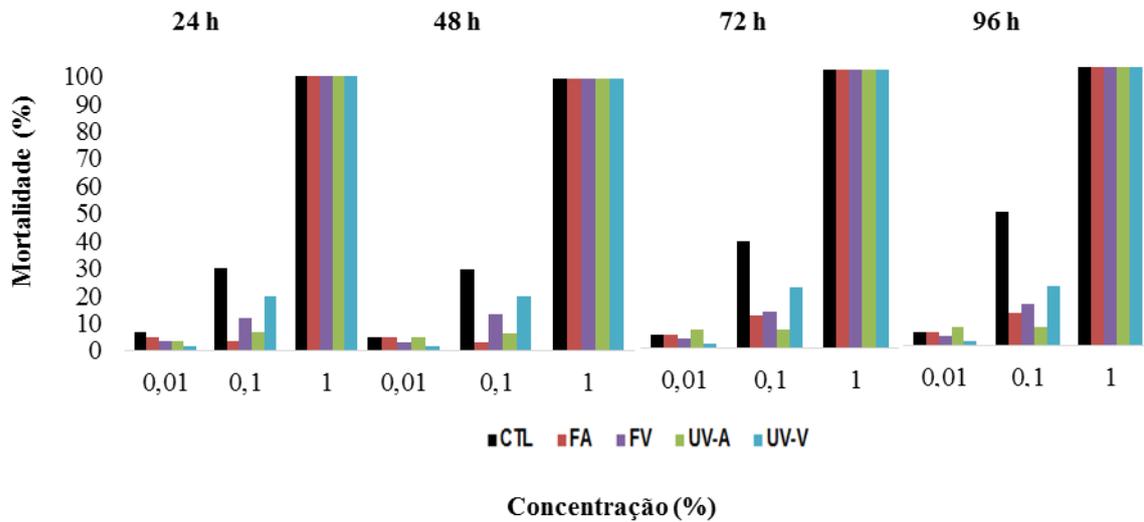


Figura 22. Efeito da água de lavagem submetida aos processos oxidativos avançados na mortalidade de embriões de peixe zebra durante 96 horas de exposição. Comparação dos métodos de tratamento do efluente na avaliação da toxicidade.

A eclosão dos peixe zebra em amostras de controle negativo (sem contaminação) normalmente ocorre com 48 h de exposição. A inibição da eclosão pode ser um efeito devido à presença de poluentes na amostra. A Tabela 7 apresenta a porcentagem de eclosão dos organismos. Observa-se que a 96 h de exposição, os embriões expostos às concentrações de 0,01 % não apresentaram respostas significativas aos estímulos mecânicos, uma vez que nesta concentração as porcentagens de eclosão foram acima de 96 %, com destaque para a menor taxa de eclosão na amostra controle positivo (maior inibição de eclosão). Vale ressaltar que o efeito de eclosão é mensurado apenas em embriões eclodidos vivos, pois os ovos coagulados não foram contabilizados.

Os organismos expostos à concentração de 0,1 % tiveram a eclosão inibida provavelmente devido à ação dos compostos químicos, com exceção a amostra do tratamento da fotólise em vidro (UV-V) que apresentou uma taxa de 100 % de eclosão a esta concentração.

O efeito de eclosão não é observado na maior concentração (1,0 %) devido à mortalidade dos organismos.

Tabela 7. Porcentagem de eclosão dos embriões de peixe-zebra expostos à água de lavagem de biodiesel ao longo de 96 h.

Amostra	Concentração (%)	48 h	72 h	96 h
Controle	0,01	40,0 (10)	92,9 (8)	96,4 (3)
	0,1	5,0 (8,6)	82,6 (8,2)	93,3 (11,5)
FA	0,01	35,0 (13,2)	100,0 (0)	100,0 (0)
	0,1	3,3 (5,7)	46,9 (17,8)	55,4 (21,6)
FV	0,01	36,6 (28)	100,0 (0)	100,0 (0)
	0,1	1,6 (2,8)	48,1 (38)	50,4 (35)
UV-A	0,01	35,0 (22,9)	98,1 (3,2)	100,0 (0)
	0,1	16,6 (5,7)	96,4 (6)	96,4 (6)
UV-V	0,01	26,6 (15)	98,3 (2)	100,0 (0)
	0,1	1,6 (2)	100,0 (0)	100,0 (0)

Obs: Resultados representam a média e o desvio padrão, entre parêntesis, de 3 replicatas de amostragem.

A Figura 23 representa a inibição da eclosão nos indivíduos expostos ao composto químico.

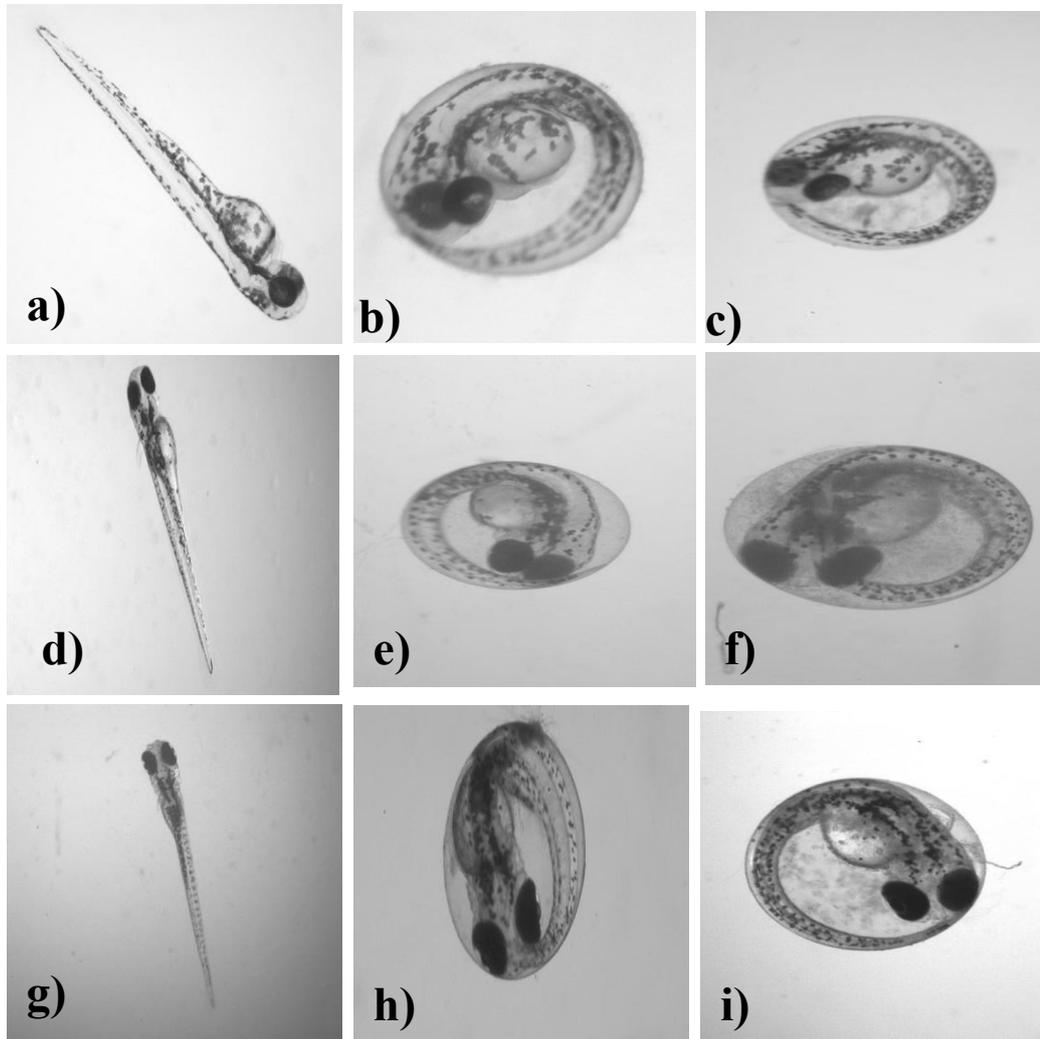


Figura 23. Foto documentação das alterações no desenvolvimento embrionário após exposição à água de lavagem de biodiesel: (a) controle negativo com aumento da imagem de 3.2x, desenvolvimento normal em 48 h de exposição; (b) 0,01 % CTL, aumento de 4x, inibição da eclosão em 48 h de exposição; (c) 0,1 % UVA, aumento de 4x, inibição da eclosão em 48 h de exposição; (d) controle negativo com aumento da imagem de 2x, desenvolvimento normal em 72 h de exposição; (e) 0,1 % CTL, aumento de 4x, inibição da eclosão em 72 h de exposição; (f) 0,1 % FA, aumento de 5x, inibição da eclosão em 72 h de exposição; (g) controle negativo com aumento da imagem de 1,6x, desenvolvimento normal em 96 h de exposição; (h) 0,1 % FA, aumento de 4x, inibição da eclosão em 96 h de exposição; (i) 0,1% FV, aumento de 5x, inibição da eclosão em 96 h de exposição.

4.3.3. Avaliação do efeito do pH

Nos experimentos realizados anteriormente, a concentração de 1 % ocasionou a morte de 100% dos indivíduos, porém com o ajuste de pH, a mortalidade após as 96 horas de exposição foi inferior a 20 %, com exceção do tratamento Foto-Fenton em recipiente de vidro.

Após os ajustes no pH das amostras, uma redução significativa na taxa de mortalidade foi observada, conforme registra a Figura 24. Observou-se que a amostra tratada pelo processo Foto-Fenton em recipiente de vidro (UV-V) apresentou-se tóxica para os organismos durante todo o monitoramento da exposição. É provável que essa mortalidade seja devido ao maior teor de matéria orgânica contido no tratamento Foto-Fenton em recipiente de vidro, uma vez que este processo apresentou menor redução de COT (89,38 %) em relação aos tratamentos Foto-Fenton em recipiente de alumínio e Fotólise.

Vale ressaltar que a amostra sem tratamento (controle) apresentou uma toxicidade superior às amostras tratadas pela fotólise, assim ressalta-se a necessidade de tratamento do efluente mesmo com o pH ajustado.

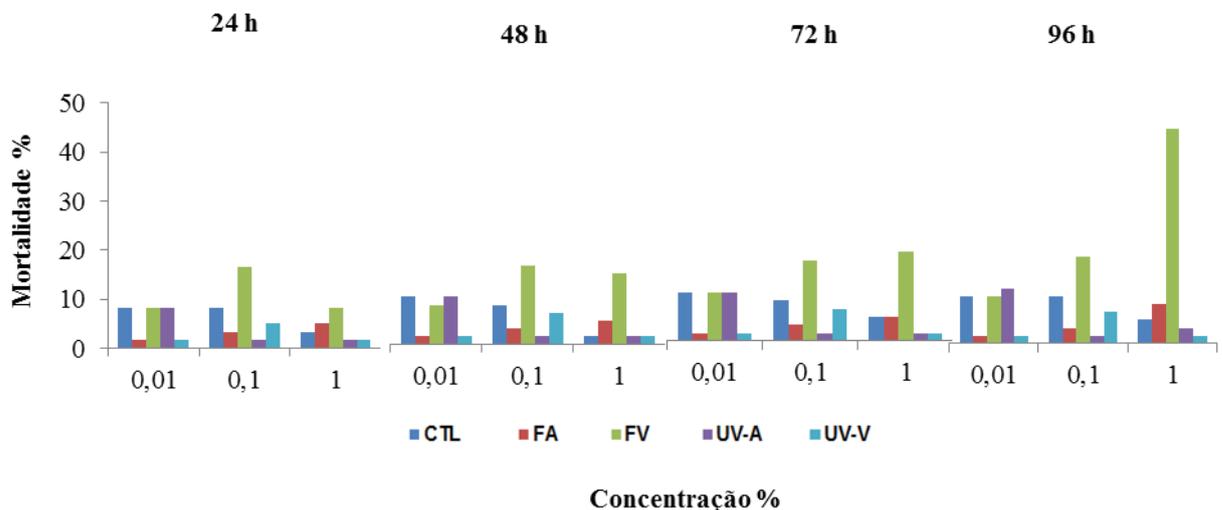


Figura 24. Taxa de mortalidade (%) de embriões de peixe-zebra expostos durante 96 horas à água de lavagem com pH=7,0. Comparação dos métodos de tratamento do efluente.

A aplicação dos processos Foto-Fenton apresentaram maiores incidências de inibição da eclosão. A Tabela 8 apresenta a porcentagem da eclosão durante o período de

exposição ao composto químico com $\text{pH}=7,0$. Os resultados apresentados na tabela representam a média e o desvio padrão, entre parêntesis, de 3 replicatas de amostragem.

Nota-se que os processos Fenton empregados inibiram de 18 a 46 % da eclosão. E quanto aos processos realizados empregando a Fotólise Solar não afetaram a eclosão, uma vez que a eclosão dos organismos expostos à água de lavagem tratada pelos processos de Fotólise Solar foram superiores a 96 % após as 96 horas.

Tabela 8. Porcentagem da mortalidade e da eclosão dos embriões de peixe-zebra expostos aos tratamentos realizados na água de lavagem de biodiesel com pH=7,0 ao longo de 96 h.

Amostra	Concentração (%)	Mortalidade 24 h (%)	Mortalidade 48 h (%)	Eclosão 48 h (%)	Mortalidade 72 h (%)	Eclosão 72 h (%)	Mortalidade 96 h (%)	Eclosão 96 h (%)
Controle	0,01	8,3 (7)	10,0 (10)	46,6 (2)	10,0 (10)	96,2 (6)	10,0 (10)	98,1 (3)
	0,1	8,3 (10)	8,3 (10)	25,0 (0)	8,3 (10)	98,3 (2)	10,0 (8)	100,0 (0)
	1	3,3 (5)	1,6 (2)	40,0 (17)	5,0 (5)	98,3 (2)	5,0 (5)	100,0 (0)
FA	0,01	1,6 (2)	1,6 (2)	31,6 (7)	1,6 (2)	98,2 (3)	1,6 (2)	100,0 (0)
	0,1	3,3 (2)	3,3 (2)	56,6 (23)	3,3 (2)	98,3 (2)	3,3 (2)	100,0 (0)
	1	5,0 (5)	5,0 (5)	0,0 (0)	5,0 (5)	58,2 (11)	8,3 (2)	82,5 (12)
FV	0,01	8,3 (10)	8,1 (10)	46,9 (11)	10,0 (13)	97,78 (3)	10,0 (13)	100,0 (0)
	0,1	16,6 (12)	16,6 (12)	21,6 (20)	16,6 (12)	93,9 (0,9)	18,3 (10)	100,0 (0)
	1	8,3 (2)	15,0 (5)	0,0 (0)	18,3 (5)	10,0 (2)	45,0 (18)	54,4 (17)
UV-A	0,01	8,3 (2)	10,0 (5)	53,3 (18)	10,0 (5)	92,9 (12)	11,6 (7)	96,4 (6)
	0,1	1,6 (2)	1,6 (2)	28,3 (10)	1,6 (2)	98,2 (3)	1,6 (2)	100,0 (0)
	1	1,6 (2)	1,6 (2)	38,3 (17)	1,6 (2)	100,0 (0)	3,3 (2)	100,0 (0)
UV-V	0,01	1,6 (2)	1,6 (2)	18,3 (7)	1,6 (2)	98,3 (2)	1,6 (2)	100,0 (0)
	0,1	5,0 (5)	6,6 (7)	10,0 (10)	6,6 (7)	94,7 (9)	6,6 (7)	100,0 (0)
	1	1,6 (2)	1,6 (2)	46,6 (10)	1,6 (2)	100,0 (0)	1,6 (2)	100,0 (0)

5. Conclusões

Os processos empregando-se a Fotólise Solar apresentaram resultados superiores na redução de COT, atingindo um total de 94,98 % de remoção. Os tratamentos realizados pelo processo Foto-Fenton apresentaram diferenças entre os recipientes, uma vez que o recipiente de alumínio apresentou reduções maiores de COT comparado ao tratamento Foto-Fenton em recipiente de vidro.

Quanto à avaliação ecotoxicológica a água de lavagem sem tratamento (amostra controle positivo) apresentou uma toxicidade superior às amostras tratadas. Na concentração de 1 % da amostra a taxa de mortalidade atingiu 100 % para todos os tratamentos. Com relação ao efeito da eclosão, a água de lavagem sem tratamento influenciou na eclosão dos organismos, uma vez que inibiu de 7 a 4 % a eclosão dos embriões. As amostras tratadas pelo processo Foto-Fenton apresentaram uma significativa inibição da eclosão, pois nestes tratamentos ocorreu a inibição de 45 a 50 % dos indivíduos. Desta forma, os tratamentos realizados empregando a reação de Fenton apresentaram uma redução da concentração de COT, todavia aumentaram a inibição da eclosão. Portanto, os tratamentos realizados pela técnica da Fotólise Solar apresentaram-se promissores, pois reduziram a carga orgânica, a toxicidade e não exerceram efeitos na inibição da eclosão.

A correção do pH resultou numa redução significativa na taxa de mortalidade. Infere-se que o baixo pH da água de lavagem de biodiesel interfere no desenvolvimento dos organismos em estudo. O ajuste de pH também reduziu a inibição da eclosão das amostras tratadas principalmente pela Fotólise Solar. Todavia, os resultados apontaram que as amostras submetidas ao processo de Foto-Fenton apresentaram uma toxicidade superior e uma inibição da eclosão superior que a amostra sem tratamento. Portanto, os tratamentos realizados pelo processo Foto-Fenton apresentaram elevada toxicidade.

O tratamento realizado por meio da Fotólise Solar apresentou-se como o tratamento mais promissor para água de lavagem, uma vez que reduziu a carga orgânica, a toxicidade e apresenta menor custo para o tratamento de efluente.

Vale ressaltar que o biodiesel apresenta diversas vantagens em sua utilização, porém o aspecto da geração de efluentes deve ser considerado. Os resultados obtidos durante a realização deste trabalho apontaram que é essencial o tratamento da água de lavagem de

biodiesel, desta forma, sugere-se o desenvolvimento de mais pesquisas para avaliar a geração e o tratamento de efluentes oriundos da produção de biocombustíveis.

6. Referências Bibliográficas

AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D.; MOREIRA, R. F. P. M. Comparison of various advanced oxidation processes for azo dye degradation. *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, v. 14, n. 4, p. 543-550, 2009.

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Boletim Mensal de Biodiesel. (Dezembro 2014), Rio de Janeiro, RJ. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em: 22 abr 2016.

BIODIESELBR – Biodiesel no Brasil. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/biodiesel/brasil/biodiesel-brasil.htm>>. Acessado em: 13 Abr. 2016b.

BIODIESELBR – Vantagens do Biodiesel. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/biodiesel/vantagens/vantagens-biodiesel.htm>>. Acessado em: 15 mai. 2016a.

BNDES; CGEE. Bioetanol de cana-de-açúcar: energia para o desenvolvimento sustentável. BNDES, 2008. 316 p.

BONI, L. A. B.; GOLDANI, E.; MILCHAREK, C. D.; SANTOS, F. A. Tratamento físico-químico da água de lavagem proveniente da purificação do biodiesel. *Periódico Tchê Química*, v. 4, n. 7, p. 41-50, 2007. Disponível em: <<http://www.deboni.he.com.br/revista7.pdf>>. Acesso em: 14 abr. 2016.

BRANDÃO, K. S. R.; SILVA, F. C.; NASCIMENTO, U. M.; SOUSA, M. C.; MOUZINHO, A. M. C.; SOUZA, A. G.; CONCEIÇÃO, M. M.; MOURA, K. R. M. Produção de Biodiesel por Transesterificação do Óleo de Soja com Misturas de Metanol-Etanol. *Anais do I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel*, Brasília: Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel, 2007.

BRITO, Gabriel Ferreira da Silva. Avaliação dos processos Fenton e foto-Fenton no tratamento da água de lavagem do biodiesel de soja. 2015. 74 f., il. Dissertação (Mestrado em Química)—Universidade de Brasília, Brasília, 2015.

BRITO, J. F.; FERREIRA, L. O.; SILVA, J. P.; RAMALHO, T. C. Treatment for purification water of biodiesel using electroflocculation. *Química Nova*, v. 35, n. 4, p. 728-732, 2012.

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Qualidade das águas interiores no estado de São Paulo. Série de relatórios, Apêndice A. 2009.

COMNINELLIS, C.; KAPALKA, A.; MALATO, S.; PARSONS, S. A.; POULIOS, I.; MANTZAVINOS, D. Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 83, n. 6, p. 769-776, 2008.

DOOLEY, K.; ZON, L. I. Zebrafish: a model system for the study of human disease. *Current opinion in genetics&development*, v. 10, n. 3, p. 252-256, 2000.

DRUMM, F. C.; GERHARDT, A. E.; FERNANDES, G. D.; CHAGAS, P.; SUCOLOTTI, M. S.; KEMERICH, P. D. C. Poluição atmosférica proveniente da queima de combustíveis derivados do petróleo em veículos automotores. *Revista Eletronica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental*, Santa Maria, V. 18, n. 1, p. 66-78, 2014.

D.O.U. Resolução CONAMA nº 357 de 17 de Março de 2005, 18 Março 2005.

D.O.U. Resolução CONAMA nº 430 de de 13 de Maio de 2011, 16 Março 2011.

FENTON, H. J. H. Oxidation of Tartaric Acid in Presence of Iron. *J. Chem. Soc.*, v. 65, p. 899. 1894.

FLORESCU, D.; IORDACHE, A. M.; COSTINEL, D.; HORJ, E.; IONETE, R. E.; CULEA, M. Validation procedure for assessing the total organic carbon in water samples. *Rom. Journ. Phys.* Vol. 58, Nos. 1–2, P. 211–219, Bucharest, 2013.

FUNASA, Brasil. Ministério da Saúde. Fundação Nacional de Saúde. Manual de controle da qualidade da água para técnicos que trabalham em ETAS-2014.f 112– Brasília: Funasa. Disponível em:

<http://www.funasa.gov.br/site/wpcontent/files_mf/manualcont_quali_agua_tecnicos_trab_e metas.pdf>. Acesso em: 20 mai. 2016.

GERIS, R.; SANTOS, N. A. C.; AMARAL, B. A.; MAIA, I. S.; CASTRO, V. D.; CARVALHO, J. R. M. BIODIESEL DE SOJA – Reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. *Quim. Nova*, Vol. 30, No. 5, 1369-1373, 2007.

GROMBONI, Caio Fernando. Estudo comparativo da eficiência de diferentes processos oxidativos para o tratamento de águas residuais contendo pesticidas. 2008. Tese de Doutorado. UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS. 2008.

GRANJEIRO, R. V. T. Caracterização da água de lavagem proveniente da purificação do biodiesel. 2009. 53 f, Dissertação (mestrado em química), Departamento de química- Universidade Federal da Paraíba, Paraíba, 2009.

GTI - Grupo de Trabalho Interministerial. Estudos sobre a Viabilidade de Utilização de Óleo Vegetal – Biodiesel como Fonte Alternativa de Energia, Brasília, 2003.

HARPER, CLAUDIA, AND CHRISTIAN LAWRENCE. *The Laboratory Zebrafish*. Boca Raton, 2011.

IAP – Instituto Ambiental do Paraná. Indicadores da Qualidade do Ar. Disponível em: <<http://www.iap.pr.gov.br/modules/conteudo/conteudo.php?conteudo=59>>. Acessadoem: 10 mai. 2016.

LAMMER, E.; CARR. G. J.; WENDLER, K.; RAWLINGS, J. M.; BELANGER, S. E.; BRAUNBECK, T. . Is the fish embryo toxicity test (FET) with the zebrafish (*Danio rerio*) a potential alternative for the fish acute toxicity test?. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology*, v. 149, n. 2, p. 196-209, 2009.

LIMA, Paulo César Ribeiro. Biodiesel: um novo combustível para o Brasil. Brasília: Câmara dos deputados, coordenação de publicações, 2005.

MORAES, Sibéria Caroline Gomes. Avaliação do Tratamento de efluentes de uma unidade de refino de petróleo por processos oxidativos avançados utilizando redes neurais artificiais, 95 f., il. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)—Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2012.

MME – Ministério de Minas Energia. Boletim Mensal dos Combustíveis Renováveis. Edição nº 95. 2015.

OECD, 2013. Test No. 236: Fish Embryo Acute Toxicity (FET) Test. OECD Guidelines for the Testing of Chemicals, Section 2, OECD Publishing, (July), pp.1–22.

OLIVEIRA, F. C. C.; SUAREZ, P. A. Z.; SANTOS, W. L. P. Biodiesel: Possibilidades e Desafios . Química Nova na Escola, N° 28, P. 1-6, 2007.

ONU - ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS. O futuro que queremos. Publicado dia 10 de Janeiro de 2012 na Conferência das Nações Unidas sobre Desenvolvimento Sustentável. Disponível em:

<http://www.onu.org.br/rio20/img/2012/01/OFuturoqueQueremos_rascunho_zero.pdf>

Acesso em: 12 mai. 2016.

PARRON, L. M.; MUNIZ, D. H. F.; PEREIRA, C. M. Manual de procedimentos de amostragem e análise físico-química de água. Paraná: Embrapa Florestas, 2011.

PNUD - Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento. Produto 6 – Resumo Executivo Estudo sobre o Potencial de Geração de Energia a partir de Resíduos de Saneamento (lixo, esgoto), visando incrementar o uso de biogás como fonte alternativa de energia renovável. São Paulo, 2010.

PRIMO, K. R. Formação, controle e dispersão atmosférica dos Óxidos de Nitrogênio decorrentes da queima de bagaço em caldeiras industriais. 2005. 112 f., Dissertação de mestrado – Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2005.

QUINTELLA, C. M.; TEIXEIRA, L. S. G.; KORN, M. G. A.; NETO, P. R. C.; TORRES, E. A.; CASTRO, M. P.; JESUS, C. A. C. Biodiesel chain from the lab bench to the industry: an overview with technology assesment, R&D&I opportunities and tasks. Química Nova, v. 32, n. 3, p. 793-808, 2009.

RICO, Eduardo Pacheco. Influência do metanol e do etanol sobre a atividade e a expressão gênica das ectonucleotidases e acetilcolinestrases em em cérebro de zebrafish (*Danio rerio*). 2007. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2007.

RODRIGUES, D. O.; SILVA, S. L. R.; SILVA, M. S. R. Preliminary evaluation of the toxicity in water of the Tarumã, São Raimundo and Educandos basins. Acta Amazonica, v. 39, n. 4, p. 935-942, 2009.

SILVA, V. K.; FERREIRA, M. W.; LOGATO, P. V. R. Qualidade da água na Piscicultura. Boletim de Extensão da UFLA, Lavras, MG, n. 94, 2001.

SUAREZ, P. A. Z., SANTOS, A. F.; RODRIGUES, J. P.; ALVES, M. B. Oils and fats based biofuels: technological chalendges. Química Nova, v. 32, n. 3, p. 768-775, 2009.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; FIGUEIREDO, J. W. Caderno Temático Volume 03. Processos oxidativos Avançados. Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Campinas, 2004.