

UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL
CAMPUS CERRO LARGO
CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL E SANITÁRIA

RAÍSSA ENGROFF GUIMARÃES

**INVESTIGAÇÃO DO PROCESSO DE OZONÓLISE NO TRATAMENTO DE UM
EFLUENTE PROVENIENTE DA DEGOMAGEM ENZIMÁTICA DO ÓLEO DE
SOJA**

CERRO LARGO

2021

RAÍSSA ENGROFF GUIMARÃES

**INVESTIGAÇÃO DO PROCESSO DE OZONÓLISE NO TRATAMENTO DE UM
EFLUENTE PROVENIENTE DA DEGOMAGEM ENZIMÁTICA DO ÓLEO DE
SOJA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS), como requisito para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Ambiental e Sanitária.

Orientador: Prof.º Dr. Fernando Henrique Borba

Coorientador: Me. Jonas Jean Inticher

CERRO LARGO

2021

Bibliotecas da Universidade Federal da Fronteira Sul - UFFS

Guimarães, Raissa Engroff

Investigação do processo de ozonólise no tratamento de um efluente proveniente da degomagem enzimática do óleo de soja / Raissa Engroff Guimarães. -- 2021. 68 f.

Orientador: Dr Fernando Henrique Borba

Co-orientador: Me Jonas Jean Inticher

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal da Fronteira Sul, Curso de Bacharelado em Engenharia Ambiental e Sanitária, Cerro Largo, RS, 2021.

1. Biodiesel. 2. Processos Oxidativos Avançados. 3. Ozônio. 4. CG-EM. 5. Toxicidade Aguda. I. Borba, Fernando Henrique, orient. II. Inticher, Jonas Jean, co-orient. III. Universidade Federal da Fronteira Sul. IV. Título.

RAÍSSA ENGROFF GUIMARÃES

**INVESTIGAÇÃO DO PROCESSO DE OZONÓLISE NO TRATAMENTO DE UM
EFLUENTE PROVENIENTE DA DEGOMAGEM ENZIMÁTICA DO ÓLEO DE
SOJA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS), como requisito para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Ambiental e Sanitária.

Este trabalho de conclusão foi defendido e aprovado pela banca em:

14/05/2021

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Fernando Henrique Borba
Orientador



Prof. Dr. Ildemar Mayer
Avaliador



Me. Daiana Seibert
Avaliadora

Dedico a minha família, especialmente aos meus pais, Rosemeri e Afonso Cezar e ao meu irmão Róger.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por sempre guiar meu caminho e me dar saúde para finalizar essa etapa.

A minha família, sou grata por todo incentivo e ajuda em cada momento que precisei, o esforço de cada um contribuiu para que eu chegasse até aqui sem desistir. Em especial, ao Lucas que sempre esteve disposto a me auxiliar, agradeço por todo companheirismo, apoio e por tornar tudo mais leve. Enfim, não tenho palavras pra expressar minha gratidão por simplesmente ter vocês.

A Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS), por todo suporte e pelo ensino gratuito e de excelência. A todo corpo docente do curso de Engenharia Ambiental e Sanitária, por todo conhecimento transmitido durante esses anos, vocês foram fundamentais para minha formação profissional e evolução pessoal, pois agora tenho certeza que estou no caminho certo.

Em especial agradeço ao meu orientador e professor Dr. Fernando Henrique Borba, que me proporcionou o contato direto com a pesquisa e desde então foi essencial na minha qualificação profissional, estando sempre disponível para me auxiliar em cada etapa de minha trajetória. Obrigada por tudo.

Ao grupo de pesquisa da sala 104, especialmente a Camila Zorzo, Claudia Hahn, Daiana Seibert, Gustavo Kreutz, Jonas Inticher e Leandro Pellenz, agradeço igualmente a todos pela ajuda sempre que necessário, inclusive na realização desse trabalho.

O meu agradecimento também, aos meus amigos que são fundamentais em todos os momentos de minha vida. Aos meus primos e amigos Héllen e Leopoldo, que estão sempre presentes e tornam meus dias melhores. Em especial, as minhas amigas que fizeram parte dessa caminhada a maior parte do tempo: Ana, Laís, Naiara e Suzana, vocês foram essenciais para o sucesso dessa jornada acadêmica, do fundo do coração sou grata por todos os momentos que passamos juntas e tenho muito orgulho do quanto evoluímos durante esses anos, muito obrigada pela amizade. Tenho certeza que sem vocês tudo seria mais difícil.

Agradeço novamente a Laís, pela paciência e companheirismo principalmente durante os anos que moramos juntas, com certeza foi extremamente necessário termos uma à outra para compartilharmos as angústias da graduação e da vida. A Cláudia Laísa e a Laura Barbosa, sou grata por fazerem parte da minha vida e sei que mesmo distantes fisicamente estavam sempre presentes em pensamento, vocês são muito importantes para mim. Ainda, sou grata a todos que contribuíram de alguma forma para conclusão dessa etapa.

Com todo meu amor, obrigada!

RESUMO

As indústrias do setor energético, como as produtoras de biodiesel, se destacam no ramo manufaturado de combustíveis. Isso ocorre devido à tendência em aumentarem sua produção ao longo dos anos, a qual está relacionada com a exigência da incorporação do biodiesel ao óleo diesel. Com o aumento da produção há também um aumento proporcional na geração de efluentes, oriundos dos diferentes processos de fabricação deste biocombustível. Os efluentes líquidos provenientes do tratamento do óleo vegetal possuem características complexas que impedem seu lançamento direto no meio ambiente e também dificultam o seu tratamento por processos convencionais. Dentre as tecnologias disponíveis, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) se apresentam como uma alternativa promissora e eficaz para o tratamento desses efluentes, a fim de evitar a contaminação dos recursos hídricos durante o seu descarte. Neste sentido, o objetivo deste estudo foi avaliar a eficiência do processo de ozonólise no tratamento de um efluente proveniente do processo de degomagem enzimática do óleo de soja de uma indústria produtora de biodiesel no estado do Rio Grande do Sul. Para tanto, foram realizados experimentos em um reator batelada utilizando um gerador de ozônio (O_3), onde inicialmente foram analisadas as variáveis de potencial hidrogeniônico (pH) e tempo de processo de 0 a 120 minutos, com uma concentração fixa de $65 \text{ mg } O_3 \text{ L}^{-1}$. Além disso, verificou-se a possibilidade de aplicação de um pós-tratamento com a adição de Cloreto de Cálcio ($CaCl_2$). O monitoramento do tratamento do efluente em função do tempo considerou a avaliação da toxicidade aguda do efluente bruto e tratado, utilizando como bioindicador o micro crustáceo *Artemia salina* e a redução dos compostos determinados por Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (CG-EM). Os resultados indicaram maior redução da toxicidade em 15 minutos de ozonólise em pH 5,86 seguido da adição de $CaCl_2$. As análises no CG-EM indicaram que, em tempos de tratamento superiores a 15 minutos houve a formação de subprodutos que podem estar associados ao aumento da toxicidade nas amostras. Esse efeito indica que o ideal seria interromper o processo de ozonólise em pH 5,86 nos minutos iniciais do tratamento, a fim de evitar a formação de subprodutos tóxicos, bem como a possibilidade de saturação de O_3 no meio, devido ao alto tempo de reação e vazão constante de $65 \text{ mg } O_3 \text{ L}^{-1}$. Ainda, o monitoramento da degradação da matéria orgânica presente no efluente em função do tempo apresentou redução na turbidez após a realização da precipitação química com $CaCl_2$, alcançando uma eficiência de redução de até 98,62 %. Dessa forma, a aplicação do processo de ozonólise juntamente com o $CaCl_2$ apresenta-se como uma alternativa para o tratamento do efluente da degomagem enzimática do óleo de soja.

Palavras-chaves: Biodiesel. Processos Oxidativos Avançados. Ozônio. CG-EM. Toxicidade Aguda.

ABSTRACT

Energetic sector industries, such as biodiesel producers, stand out in the manufactured fuel industry. This is due to the tendency to increase its production over the years, which is related to the requirement to incorporate biodiesel into diesel oil. With the increase in production, there is also a proportional increase in the generation of effluents, coming from the different manufacturing processes of this biofuel. Liquid effluents from vegetable oil treatment have complex characteristics that prevent their direct release into the environment and they also hinder their treatment by conventional processes. Among the available technologies, Advanced Oxidative Processes (AOPs) are presented as a promising and effective alternative for the treatment of these effluents, in order to avoid contamination of water resources during their disposal. In this sense, the objective of this work was to evaluate the efficiency of the ozonolysis process in the treatment of an effluent from the enzymatic degumming process of soybean oil from a biodiesel producing industry in the state of Rio Grande do Sul. For that, experiments were carried out in a batch reactor using an ozone generator (O_3), where they were analyzed variables of hydrogen potential (pH) and process time from 0 to 120 minutes, with a fixed concentration of $65 \text{ mg } O_3 \text{ L}^{-1}$. In addition, the possibility of applying a post-treatment with the addition of Calcium Chloride ($CaCl_2$) was verified. The monitoring of the effluent treatment as a function of time considered the evaluation of the acute toxicity of the raw and treated effluent, using the micro crustacean *Artemia salina* as a bioindicator and the reduction of the compounds determined by Gas Chromatography coupled to Mass Spectrometry (GC-MS). The results indicated a greater reduction in toxicity in 15 minutes of ozonolysis at pH 5.86 followed by the addition of $CaCl_2$. The analyzes in the GC-MS indicated that, in treatment times longer than 15 minutes, there was the formation of by-products that may be associated with increased toxicity in the samples. This effect indicates that the ideal would be to interrupt the ozonolysis process at pH 5.86 in the initial minutes of the treatment, in order to avoid the formation of toxic by-products, as well as the possibility of O_3 saturation in the medium, due to the high reaction time and flow constant of $65 \text{ mg } O_3 \text{ L}^{-1}$. Also, the monitoring of the degradation of organic matter present in the effluent as a function of time showed a reduction in turbidity after the chemical precipitation with $CaCl_2$, achieving a reduction efficiency of up to 98.62 %. Thus, it is concluded that an application of the ozonolysis process together with $CaCl_2$ presents itself as an alternative for the treatment of the effluent of enzymatic degumming of soybean oil.

Keywords: Biodiesel. Advanced Oxidative Processes. Ozone. GC-MS. Toxicity tests.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Fluxograma do processo de preparo e obtenção do óleo vegetal	20
Figura 2 – Mecanismos de degradação das reações de ozonólise	32
Figura 3 – Representação do sistema de ozonólise e equipamentos utilizados no processo ...	36
Figura 4 – Sobreposição dos cromatogramas das amostras do efluente bruto e efluente bruto + CaCl ₂	43
Figura 5 – Concentração Letal (CL ₅₀) dos experimentos de ozonólise em pH 5,86	45
Figura 6 – Concentração Letal (CL ₅₀) dos experimentos de ozonólise em pH 7,6	46
Figura 7 – Sobreposição dos cromatogramas da amostra 1 e amostra 2.....	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Alguns possíveis compostos presentes na amostra do efluente bruto	40
Tabela 2 – Alguns possíveis compostos presentes na amostra do efluente bruto com CaCl_2 ..	42
Tabela 3 – Testes de toxicidade referente ao experimento de ozonólise em pH 5,86	44
Tabela 4 – Testes de toxicidade referente ao experimento de ozonólise em pH 7,6	46
Tabela 5 – Possíveis compostos presentes nas amostras 1 e 2 conforme o tempo de retenção (Tr)	49
Tabela 6 – Turbidez referente ao tratamento de ozonólise pH inicial de 5,86	53

LISTA DE SIGLAS

•OH	Radical Hidroxila
AOP	Advanced Oxidative Processes
CaCl ₂	Cloreto de Cálcio
CG-EM	Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas
CL ₅₀	Concentração Letal de 50% dos indivíduos
GC-MS	Gas Chromatography coupled to Mass Spectrometry
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
H ₂ O ₂	Peróxido de Hidrogênio
O ₃	Ozônio
O&G	Óleos e Graxas
pH	Potencial Hidrogeniônico
POA	Processo Oxidativo Avançado
PLA	Enzima fosfolipase A
SS	Sólidos em Suspensão
UNT	Unidades Nefelométrica de Turbidez
UV	Radiação Ultravioleta

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	OBJETIVOS.....	17
1.1.1	Objetivo geral	17
1.1.2	Objetivos específicos	17
2	REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO	18
2.1	PRODUÇÃO DE BIODIESEL E SEU POTENCIAL COMO COMBUSTÍVEL....	18
2.2	FONTES DE MATÉRIA-PRIMA PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL	19
2.3	PROCESSOS DE PREPARO DA MATÉRIA-PRIMA.....	19
2.3.1	Processo de refino do óleo vegetal	21
2.3.2	Processo de degomagem vegetal	22
2.3.2.1	Degomagem química	22
2.3.2.2	Degomagem física	23
2.3.2.3	Degomagem enzimática	23
2.4	GERAÇÃO DO EFLUENTE NO PROCESSO DE DEGOMAGEM	24
2.5	CARACTERÍSTICAS DOS EFLUENTES PROVENIENTE DO BIODIESEL	25
2.6	CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL POR EFLUENTE DO PROCESSO DE BIODIESEL/DEGOMAGEM.....	26
2.7	TECNOLOGIAS DE TRATAMENTO CONVENCIONAIS APLICADOS AO EFLUENTE DE BIODIESEL.....	27
2.8	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAS) APLICADOS AO EFLUENTE DE BIODIESEL.....	28
2.8.1	Ozonização	30
2.8.1.1	Oxidação direta.....	31
2.8.1.2	Oxidação indireta.....	32
2.9	TESTES DE TOXICIDADE AGUDA.....	34
3	MATERIAIS E MÉTODOS	35
3.1	AMOSTRAGEM E COLETA DO EFLUENTE	35

3.2	REATOR E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	35
3.3	CROMATOGRAFIA GASOSA – ESPECTROMETRIA DE MASSAS.....	37
3.4	ANÁLISE DE TOXICIDADE AGUDA.....	37
3.5	TURBIDEZ.....	39
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	40
4.1	IDENTIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS PRESENTES NO EFLUENTE	40
4.2	ENSAIOS DE TOXICIDADE AGUDA	44
4.3	EFEITO DA OZONÓLISE EM PH 5,86	47
4.4	REMOÇÃO DE TURBIDEZ.....	53
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	55
	REFERÊNCIAS	56

1 INTRODUÇÃO

A utilização de combustíveis de origem renovável apresenta-se como uma alternativa promissora para substituir o uso de recursos naturais limitados, como os derivados do petróleo (CHOZHAVENDHAN *et al.*, 2020). Com a tendência de alta dos preços do petróleo, bem como a preocupação com os impactos ambientais decorrentes do uso de combustíveis fósseis, que por sua vez possuem um alto potencial poluidor, evidencia-se a necessidade de obtenção de fontes alternativas de combustível (ANUAR; ABDULLAH, 2016; KALU-UKA *et al.*, 2021). Dessa forma, alguns fatores justificam os esforços em prol da obtenção de biodiesel a partir do óleo de soja, especialmente por sua disponibilidade e suas características menos poluentes (MILAZZO *et al.*, 2013; SYAFIUDDIN *et al.*, 2020).

No entanto, a obtenção do biodiesel exige a aplicação de diferentes processos, desde a extração e preparo da matéria-prima até a sua produção, onde cada processo é constituído por etapas distintas, que normalmente geram resíduos e efluentes constantemente. Nesse sentido, o tratamento de efluentes é de fundamental importância na indústria, pois a partir deste os efluentes gerados passam a receber sua destinação final ambientalmente adequada e economicamente aprazível para o empreendimento (GONÇALVES, 2015; SYAFIUDDIN *et al.*, 2020).

As empresas buscam diariamente a redução de custos de destinação dos efluentes gerados dispostos em aterros industriais ou destinados para empresas terceirizadas que fazem o tratamento desses. Uma alternativa para essa problemática é a implementação do tratamento *in loco* (GONÇALVES, 2015). Assim, conseqüentemente, reflete na minimização dos impactos ao meio ambiente e na busca por estratégias proativas perante a indústria para adquirir um sistema de gestão ambiental efetivo.

Dessa forma, a legislação exige que haja o atendimento aos parâmetros de qualidade estabelecidos após o tratamento. Os efluentes derivados do processamento de óleos vegetais possuem características físico-químicas inapropriadas para lançamento direto em corpos d'água. Para isso, após o tratamento os parâmetros devem estar de acordo com a Legislação Brasileira do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 430 de 13 de maio de 2011, que define os padrões de lançamento de efluentes, e/ou conforme a legislação vigente de cada Estado, como a resolução do Conselho Estadual de Meio Ambiente (CONSEMA) nº 355 de 13 de julho de 2017 que dispõe sobre os critérios e padrões de emissão de efluentes líquidos no Estado do Rio Grande do Sul (SHARMA; SIMSEK, 2019; TORRES *et al.*, 2018).

Entretanto, os tratamentos convencionais normalmente aplicados em estações de tratamento de água e efluentes não são efetivos para remoção de todos os compostos poluentes, necessitando implementar alternativas de tratamento avançadas. Ainda, vale ressaltar que, devido a elevada complexidade e instabilidade do efluente do processo de obtenção do biodiesel, alternativas de tratamento biológico, como lodo ativado ou lagoas de estabilização não são suficientes para degradar toda carga orgânica presente no mesmo, necessitando de pré ou pós tratamento (GONÇALVES, 2015; MENESES, 2012; SHARMA; SIMSEK, 2019).

Dentre as tecnologias de tratamento avançadas destacam-se os Processos Oxidativos Avançados (POAs), os quais são considerados métodos eficientes na remoção de poluentes refratários, de baixa biodegradabilidade e de alta estabilidade química que estão, geralmente, presentes em efluentes industriais. Esses processos visam acelerar a oxidação e degradação dos contaminantes, através de mecanismos que consistem na geração *in situ* de espécies altamente oxidantes e não seletivas, geralmente radicais, como o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) (KORPE; RAO, 2021; KUMAR; SINGH; SHAH, 2021).

Essas espécies podem ser obtidas através de um oxidante primário, como peróxido de hidrogênio (H_2O_2) ou ozônio (O_3), os quais são menos reativos e podem ser gerados por diferentes processos, incluindo processos baseados em oxidação Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, Eletro-Fenton), processo com irradiação ultravioleta (UV), ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, UV/TiO_2 , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{UV}$, $\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{UV}$), processos baseados em ozônio (O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, O_3/Fe , $\text{O}_3/\text{catalisador de óxido de metal}$, $\text{O}_3/\text{carvão ativado}$, $\text{O}_3/\text{ultrassom}$), dentre outras possibilidades incluindo persulfato ativado, radiação ionizante ou tecnologia de feixe de elétrons (COHA *et al.*, 2021; REKHATE; SRIVASTAVA, 2020).

De fato, comparado com outros POAs os processos baseados em ozônio, também vêm sendo aplicados em diferentes estudos, tanto no tratamento de águas residuárias como para o tratamento e desinfecção de água potável (MANASFI, 2021; MARTÍNEZ; PÉREZ-PARRA; SUAY, 2011; REKHATE; SRIVASTAVA, 2020). O ozônio é um gás instável e possui um potencial reativo relativamente alto (2,07V), sendo capaz de reagir com vários compostos orgânicos e transformá-los em compostos menores. Os seus mecanismos de degradação podem ocorrer por via de oxidação direta, através do O_3 molecular ou através de uma oxidação indireta com a formação de radicais, como o $\bullet\text{OH}$ (KORPE; RAO, 2021; KUMAR; SINGH; SHAH, 2021).

Nesse contexto, este trabalho propõe um processo de ozonólise para tratamento de um efluente de degomagem enzimática do óleo de soja utilizado na produção de biodiesel e como pós-tratamento o emprego de CaCl_2 , bem como a avaliação da toxicidade aguda, dos compostos

presentes e da turbidez do efluente bruto e tratado. O efluente utilizado neste trabalho é proveniente de uma indústria produtora de biodiesel do Estado do Rio Grande do Sul, a qual gerou cerca de $14 \text{ m}^3\text{dia}^{-1}$ de efluente proveniente do pré-tratamento do óleo de soja, para produzir em média $425 \text{ m}^3\text{dia}^{-1}$ de biodiesel durante o período de janeiro a setembro de 2020. Desse modo, devido ao alto volume de efluente gerado diariamente, destaca-se a relevância desse trabalho em investigar novas possibilidades de tratamento que visem a remoção dos poluentes presentes neste efluente.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

O objetivo deste estudo foi avaliar a eficiência de tratamento por POA baseado em ozônio, para aplicação em efluente proveniente do processo de degomagem enzimática do óleo de soja utilizado para produção de biodiesel.

1.1.2 Objetivos específicos

- (a) Investigar a possibilidade de tratamento do efluente de degomagem enzimática por ozonólise;
- (b) Verificar os efeitos da adição de CaCl_2 no efluente bruto e tratado;
- (c) Avaliar a toxicidade e turbidez do efluente bruto e tratado;
- (d) Identificar via CG-EM os principais compostos do efluente gerado no processo de degomagem enzimática.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

Nesta seção será abordado uma contextualização sobre a produção de biodiesel e suas definições, características e problemáticas do tratamento de efluentes de biodiesel. Nesse sentido, a problemática ambiental da contaminação do solo e das águas superficiais e subterrâneas é um importante fator para o desenvolvimento de tratamentos de efluentes eficientes, justificando a execução deste estudo.

2.1 PRODUÇÃO DE BIODIESEL E SEU POTENCIAL COMO COMBUSTÍVEL

O biodiesel é um combustível renovável usado para substituir combustíveis derivados de combustíveis fósseis. O Brasil é um dos maiores produtores de biodiesel do mundo e a produção deste biocombustível tende a crescer, pois o mesmo é incorporado ao diesel mineral que possui elevada demanda (OGUNKUNLE; AHMED; 2019; TORRES *et al*, 2018).

A incorporação do biodiesel puro no diesel passou a ser obrigatória a partir do ano de 2008, onde o percentual de mistura iniciou em 2% (B2) e aumentou gradativamente ao longo dos anos (ANP, 2020a). Em 2020, o percentual mínimo obrigatório do biodiesel misturado ao óleo diesel foi de 12% (BRASIL, 2018). No entanto, de acordo com a Resolução da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) n° 831/2020, houve uma redução temporária para 11% entre os meses de novembro e dezembro, devido à queda na produção de biodiesel durante este período (BRASIL, 2020).

Segundo dados coletados em 2020, o Brasil possui instaladas em torno de 50 plantas produtoras de biodiesel autorizadas para operação, chegando ao mês de setembro com produção de biodiesel puro (B100) de 4.769.643 m³ano⁻¹. Desse montante, 27,70% corresponde a produção do Estado do Rio Grande do Sul (ANP, 2020a).

Dessa maneira, quando se refere às questões ambientais, a ampliação da utilização do biodiesel na matriz energética reduzirá a utilização do óleo diesel oriundo do petróleo, que é um combustível não renovável e, conseqüentemente, diminuirá a carga poluidora perante as emissões de gases veiculares, mesmo tendo propriedades físicas e químicas semelhantes às do diesel (JAMBULINGAM; SHALMA; SHANKAR, 2019). No entanto, com o aumento da produção do biodiesel, também haverá um aumento proporcional na geração de efluentes provenientes dos processos produtivos do mesmo (GONÇALVES, 2015).

2.2 FONTES DE MATÉRIA-PRIMA PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Diferentes matérias-primas podem ser utilizadas na fabricação do biodiesel. São quatro gerações de matéria-prima conhecidas, sendo a primeira proveniente de culturas alimentares e a segunda de não alimentares. O biodiesel de terceira geração não envolve terra de culturas, podendo ser produzido de fontes como microalgas e óleo residual. Já a quarta geração inclui combustíveis fotobiológicos solares e eletrocombustíveis, no entanto, ainda precisa ser explorada (ABOMOHR *et al.*, 2020; MOHIDDIN *et al.*, 2021).

As matérias-primas de óleo vegetal puro são amplamente utilizadas, como óleo de colza e soja, embora a utilização de óleo de palma, girassol, mostarda, cânhamo e até microalgas também sejam alternativas bem sucedidas (OGUNKUNLE; AHMED; 2019). Além disso, estudos realizados buscam a reutilização de óleos de cozinha para produção de biodiesel, onde o óleo de cozinha pode ser reutilizado através da incorporação a outro óleo vegetal puro (VIEIRA; NADALETI; SARTO, 2021). Nesse sentido, as matérias-primas como óleo de cozinha residual e óleos não comestíveis, como jatropha, óleo de nim, óleo de mamona e óleo de talha, entre outros, são também algumas das possibilidades utilizadas para produção de biodiesel (OGUNKUNLE; AHMED; 2019).

No entanto, a maior parte do biodiesel no Brasil é produzida a partir de sementes de oleaginosas, principalmente da soja. A utilização da gordura animal também é uma possibilidade, porém sua utilização é bem inferior ao óleo de soja (RAMOS *et al.*, 2021; RIAL *et al.*, 2020). Dessa maneira, as principais matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel no Brasil no ano de 2019 foram, óleo de soja (68,3%), óleo de palma, óleo de amendoim, óleo de nabo-forageiro, óleo de girassol, óleo de mamona, óleo de sésamo, óleo de canola, óleo de milho, óleo de fritura usado e outros materiais graxos, correspondendo a um valor de 16,5% do total. Além disso, teve-se a utilização da gordura animal (14,1%) e óleo de algodão (1,1%) (ANP, 2020b).

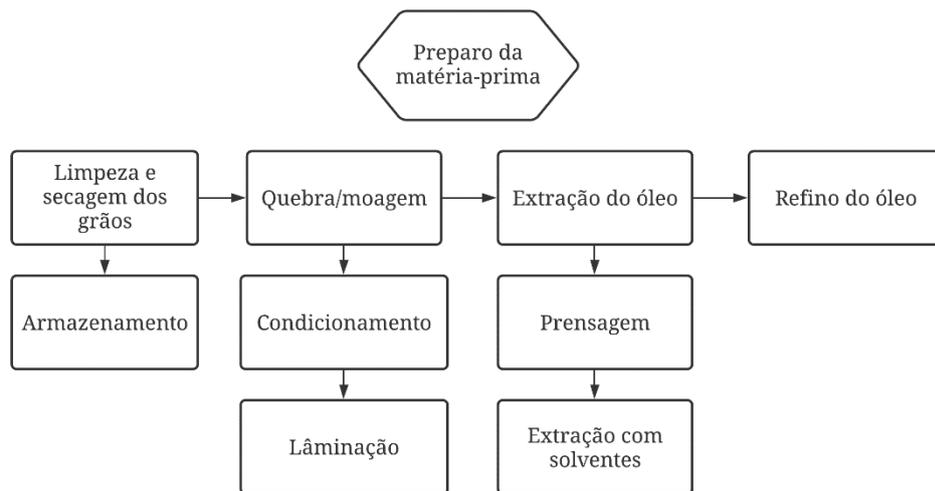
2.3 PROCESSOS DE PREPARO DA MATÉRIA-PRIMA

O processo produtivo do biodiesel consiste no acondicionamento e preparo dos grãos para posterior extração do óleo bruto, armazenamento e preparo da matéria-prima. Em seguida é realizada a conversão do óleo em biocombustível pelo processo de transesterificação (BARREIROS *et al.*, 2020). A reação de transesterificação na presença de um álcool,

geralmente metanol ou etanol, e um catalisador, que normalmente são utilizados um ácido, uma base ou uma enzima, pode produzir grandes quantidades de biodiesel em um curto período de tempo (VELJKOVIĆ; STAMENKOVIĆ; TASIĆ, 2014).

Os processos de tratamento existentes para os óleos vegetais são aplicados durante o preparo da matéria-prima, visto que, as características dos óleos brutos, como impurezas e grandes quantidades de ácidos graxos livres podem prejudicar o processo de transesterificação ou diminuir a qualidade do biodiesel (DAUD *et al.*, 2015; NGAMLERDPOKIN *et al.*, 2011). A extração do óleo de soja do grão consiste na primeira etapa do processo de obtenção da matéria-prima (Figura 1), onde o óleo passa por prensagem e extração com solventes. O hexano é comumente o mais utilizado, devido à sua baixa corrosividade e alta eficiência em comparação com outros solventes (SYAFIUDDIN *et al.*, 2020).

Figura 1 – Fluxograma do processo de preparo e obtenção do óleo vegetal



Fonte: Autora (2021).

Após a extração, o óleo passa por uma das etapas fundamentais na fabricação do biodiesel que é o preparo da matéria-prima, onde ocorre um processo de purificação, o qual consiste em diferentes etapas de refino que incluem a degomagem, neutralização, branqueamento, desparafinação, descoloração, desodorização e desidratação (MORE; GOGATE, 2018; SYAFIUDDIN *et al.*, 2020).

O tratamento realizado nesta etapa de refino é necessário para deixar o óleo mais puro, aumentando a eficiência na produção do biodiesel. Dessa maneira, há a remoção das impurezas que possam afetar a sua qualidade, como substâncias não triglicerídeas. Assim, o óleo bruto

possuirá as características adequadas para posterior aplicação industrial (GOFFERJÉ *et al.*, 2014).

2.3.1 Processo de refino do óleo vegetal

O processo de refino é amplamente utilizado e é principalmente aplicado em óleos comestíveis, onde a finalidade do refino é separar as substâncias indesejáveis dos óleos brutos (BARREIROS *et al.*, 2020). Dessa forma, o processo de refino além de fundamental para remoção das impurezas do óleo, também possibilita as melhores condições para a realização da transesterificação, como a correção do índice de acidez do óleo, sendo esse o processo essencial e diretamente relacionado com a máxima taxa de conversão da matéria-prima em biodiesel (DE MEDEIROS *et al.*, 2019).

Esse processo pode apresentar algumas problemáticas ambientais, como a necessidade de uma grande quantidade de produtos químicos e geração de efluentes (MORE; GOGATE, 2018; QIAO *et al.*, 2019). O processo de refino convencional inclui degomagem, neutralização, branqueamento e desodorização (BARREIROS *et al.*, 2020; SANTORI *et al.*, 2012). Uma das principais etapas do refino que há geração de efluentes é a degomagem, gerando um efluente proveniente da remoção dos fosfatídeos hidratáveis (gomas), ceras e substâncias coloidais. Além da neutralização, onde o óleo é neutralizado geralmente com hidróxido de sódio e posteriormente submetido a centrifugação, onde há geração de efluentes ricos em ácidos graxos livres, fosfatídeos não hidratáveis e corantes (LANDUCCI *et al.*, 2011; MANDARINO; HIRAKURI; ROESSING, 2015).

Posteriormente, ocorre a etapa de branqueamento, a qual pode ser realizada através da terra de diatomáceas a uma taxa de massa de 0,30 %. Nessa etapa ocorre basicamente a remoção dos pigmentos do óleo e a quebra dos peróxidos em compostos menores, onde estes são removidos na próxima etapa de desodorização. A desodorização é o processo que ocorre através da injeção à vácuo de vapor d'água no óleo de soja em altas temperaturas (252 – 266 °C). Além da decomposição dos peróxidos, também são removidos sabores e odores indesejáveis e outros compostos, como aldeídos, cetonas, ácidos graxos oxidados, produtos de decomposição de proteínas, carotenóides, esteróis, fosfatídeos, entre outros (BARREIROS *et al.*, 2020).

Ainda, segundo Barreiros *et al.* (2020), a degomagem é o processo mais relevante para a produção de biodiesel, visto que esse processo realiza a remoção de compostos que podem afetar o desempenho automotivo deste biocombustível, além de afetar diretamente as próximas etapas do processo produtivo.

2.3.2 Processo de degomagem vegetal

A degomagem busca a remoção dos fosfolipídios e das gomas, ceras e substâncias coloidais tanto do óleo utilizado para fins comestíveis como para os não comestíveis (CESARINI *et al.*, 2015; NIKOLAEVA *et al.*, 2020). Ainda, para a produção de biodiesel é necessário que haja a redução do teor de fósforo conforme os limites estabelecidos, por isso a degomagem é um dos métodos de preparo da matéria-prima (ABDULLAHI *et al.*, 2021). Os fosfolipídios presentes no óleo de soja bruto podem ser classificados em hidratáveis, como a lecitina, que podem ser separados de forma simplificada através da adição de água e fosfolipídios não hidratáveis, que podem ser separados por oxidação intensa, visando converter a matéria não hidratável em hidratável (MANDARINO; HIRAKURI; ROESSING, 2015; MORE; GOGATE, 2018).

Existem diferentes tipos de degomagem aplicadas na indústria, como a degomagem com água, para remoção dos fosfolipídios hidratáveis, a degomagem química, física e enzimática (GABER *et al.*, 2020). Os processos químicos e físicos são meios de degomagem convencionais, os quais apresentam várias deficiências ambientais e energéticas. Assim, houve a procura por métodos alternativos de degomagem, como a degomagem enzimática, descritos na sequência (GUNSTONE, 2011; MORE; GOGATE, 2018).

2.3.2.1 Degomagem química

A degomagem química é um processo considerado como convencional, visto que é comumente utilizado na indústria. A geração de efluentes potencialmente poluidores e a perda de óleo durante o processo são fatores limitantes desse método (GOFFERJÉ *et al.*, 2014).

Segundo More e Gogate (2018), a degomagem química inclui o uso de ácido e base, onde a oxidação dos fosfolipídios é geralmente realizada através da degomagem ácida, utilizando reagentes como ácido fosfórico ou cítrico, para posteriormente separar os mesmos utilizando água. No entanto, a degomagem alcalina se apresenta como mais eficiente na remoção dos fosfolipídios, em comparação a degomagem ácida, e a mesma é realizada com adição do hidróxido de sódio. Para tanto, a utilização de hidróxido de sódio precisa ser aplicada de forma crítica para evitar que ocorra uma reação adversa de saponificação, diminuindo a eficácia da degomagem.

A degomagem química é normalmente empregada quando o teor de fosfolipídios não hidratáveis é consideravelmente alto. Nesse caso, a degomagem ácida é realizada após a

degomagem com água e ainda complementada com a etapa de neutralização. Dessa forma ocorre o processo de degomagem total (GABER *et al.*, 2020).

2.3.2.2 Degomagem física

A utilização de membranas é uma das alternativas mais utilizadas na degomagem física, pois a mesma possui separação total dos fosfolipídios e conseqüentemente, é considerada um método de degomagem eficiente (BADAN RIBEIRO *et al.*, 2008; PAGLIERO *et al.*, 2007). Dentre as vantagens desse método tem-se o baixo consumo de energia, a redução no número de etapas do processo e a não utilização de produtos químicos (DE MORAIS COUTINHO *et al.*, 2009). No entanto, devido a característica do óleo e as condições operacionais da membrana esse processo pode conter algumas limitações, especialmente relacionadas ao maior tempo de processamento devido ao possível entupimento da membrana e adição de reagente para limpeza que conseqüentemente aumenta o custo de manutenção (GUNSTONE, 2011; MORE; GOGATE, 2018).

Diferentes modelos de membrana são estudados para utilização na separação das impurezas do óleo (ABDELLAH *et al.*, 2020; LIN; RHEE; KOSEOGLU, 1997; WIBISONO; NUGROHO; CHUNG, 2014). Alicieo *et al.* (2002), utilizaram membrana de cerâmica e fibra oca para avaliação das melhores condições para remoção do fósforo do óleo de soja bruto. Dessa forma, a utilização de membranas é eficiente, porém possui algumas restrições como problemas de entupimento, que podem estender o tempo de processamento, custo e manutenção.

2.3.2.3 Degomagem enzimática

Uma alternativa de substituição da degomagem por membrana ou à degomagem baseada em oxidação química é a abordagem de degomagem enzimática (CESARINI *et al.*, 2015; YAO *et al.*, 2020). A degomagem enzimática é caracterizada pela aplicação de enzimas, buscando uma concentração mínima de fosfolipídios. No entanto, a eficiência do processo está relacionada não só com a composição e qualidade do óleo bruto, mas também com o processo de preparo dos grãos e extração do óleo, pois esses fatores influenciam na quantidade de cada classe de fosfolipídios (ELENA *et al.*, 2017; MORE; GOGATE, 2018).

Diferentes enzimas vêm sendo estudadas visando a utilização na degomagem enzimática (DIJKSTRA, 2010; JIANG *et al.*, 2011; RAVASI *et al.*, 2015; XIANG *et al.*, 2020). Segundo Gaber *et al.*, (2020) e Yao *et al.*, (2020), os métodos de degomagem enzimática

apresentam-se como métodos alternativos aos processos convencionais de degomagem, entretanto, são considerados processos caros e necessitam de maiores tempos de processo.

Nesse sentido, o óleo deve ser degomado de forma eficiente para remover fosfolipídios. Ainda, vale ressaltar que cada abordagem diferente de degomagem tem suas próprias limitações, o que fornece escopo para pesquisas. No entanto, dentre as vantagens da degomagem enzimática pode-se incluir o aumento do rendimento, baixo consumo de energia, segurança biológica e compatibilidade ambiental (ELENA *et al.*, 2017; JIANG *et al.*, 2011; QU *et al.*, 2016). Além disso, enfatiza-se os diferentes fatores que devem ser considerados na escolha da enzima e do processo a ser aplicado, sendo importante considerar todas as restrições operacionais para obter altos rendimentos, como pH, dosagem da enzima, temperatura e tempo (ABDULLAHI *et al.*, 2021; YANG; WANG; YANG, 2006).

As fosfolipases são uma classe de hidrolases lipídicas, ou seja, enzimas hidrolíticas capazes de atuar especificamente em diferentes ligações ésteres dos fosfolipídios. Essas enzimas são classificadas em fosfolipases A, B, C e D, sendo que esta classificação depende dos locais onde ocorre a hidrólise (JIANG *et al.*, 2011; XIANG *et al.*, 2020). Enzimas fosfolipases A (PLA) realizam a produção de lisosfosfolipídios, os quais normalmente podem ser removidos com a água durante o estágio de separação do processo de degomagem (DIJKSTRA, 2010; JIANG *et al.*, 2011).

Nesse contexto, a indústria produtora de biodiesel, a qual concedeu o efluente para o desenvolvimento deste trabalho, realiza como pré-tratamento do óleo o processo de degomagem utilizando a enzima PLA e neste caso, obtém maior rendimento que os processos de refino convencionais.

2.4 GERAÇÃO DO EFLUENTE NO PROCESSO DE DEGOMAGEM

Há estudos que enfatizam a geração de efluentes na etapa de neutralização e branqueamento do óleo comestível (FRÉ, 2009; NASER *et al.*, 2021). No entanto, a geração de efluentes no processo de degomagem é um assunto recente e uma problemática na indústria do biodiesel (BARREIROS *et al.*, 2020; MANDARINO; HIRAKURI; ROESSING, 2015). Assim, como são incipientes as pesquisas em relação a novas tecnologias de tratamento desse efluente (GONÇALVES, 2015), faz-se necessário uma abordagem relacionada ao volume de resíduo gerado, relacionando com a problemática atual enfrentada na indústria.

Ainda, a maioria dos estudos relatam os efluentes gerados no processo de purificação, que consiste na água de lavagem do biodiesel, não incluindo os efluentes do processo de

tratamento do óleo (MOZAFFARIKHAH *et al.*, 2017; VELJKOVIĆ; STAMENKOVIĆ; TASIĆ, 2014). A água de lavagem também é gerada em altas quantidades, cerca de três vezes o volume de biodiesel produzido (DA SILVA BRITO *et al.*, 2019; KUMJADPAI *et al.*, 2011).

Além disso, grande parte dos estudos está voltada à otimização dos processos produtivos, em termos de eficiência de conversão do óleo em biocombustível (KALU-UKA *et al.*, 2021; REZANIA *et al.*, 2021) e da utilização de diferentes matérias-primas para produção de biodiesel (DE MEDEIROS *et al.*, 2019; HATAMI *et al.*, 2021; LIU *et al.*, 2021; LUGO-MÉNDEZ *et al.*, 2021).

A degomagem enzimática é aplicada a pouco tempo na indústria, comparado aos métodos de refino (MORE; GOGATE, 2018). O processo de degomagem é a primeira etapa de refino do óleo bruto, onde os fosfolipídios são removidos do óleo de soja com o objetivo de aumentar sua estabilidade e favorecer as próximas etapas de refino. Dessa forma, são gerados dois produtos neste processo, a lecitina que após a secagem pode ser vendida comercialmente para outras aplicações industriais, como na indústria de alimentos, pois possui cerca de 60% de uma mistura de fosfatídeos (lecitina, cefalina e fosfatidil- inositol), 38% de óleo e 2% de umidade. Além disso, o outro subproduto gerado após a centrifugação é a borra, chamada também de lisogoma, que contém fosfolipídios, óleo bruto, pigmentos e metais (BARREIROS *et al.*, 2020; FRÉ, 2009; MANDARINO; HIRAKURI; ROESSING, 2015).

No atual processo de produção de biodiesel da indústria que concedeu o efluente, também é gerada água residuária da lavagem do biodiesel. No entanto, posteriormente a um processo de neutralização, esta é reaproveitada novamente em um ciclo fechado, enquanto que o efluente da degomagem enzimática é destinado para uma empresa terceirizada, responsável pela destinação final.

2.5 CARACTERÍSTICAS DOS EFLUENTES PROVENIENTE DO BIODIESEL

A característica do efluente depende da matéria-prima e insumos utilizados, bem como do tipo de processo produtivo aplicado. Segundo um estudo realizado por Sharma e Simsek (2019), o qual avaliou a utilização de processos de tratamento combinados de um efluente de refinaria de óleo de canola, os efluentes gerados nos processos de tratamento do óleo são altamente ácidos e oleosos, caracterizados pela presença de compostos orgânicos e altas concentrações de compostos de óleo.

Além disso, as taxas de Demanda Química de Oxigênio (DQO) variam dependendo do processo produtivo e característica do óleo, ficando em torno de 2.000 ppm a 30.000 ppm

(AZBAR; YONAR, 2004; PANDEY *et al.*, 2003; SHARMA; SIMSEK, 2019). Desse modo, esse efluente possui propriedades físico-químicas inadequadas para liberação em corpos d'água (VELJKOVIĆ; STAMENKOVIĆ; TASIĆ, 2014).

A maioria dos estudos caracterizam os efluentes do processo produtivo do biodiesel, sendo estes provenientes do processo de transesterificação ou da água de lavagem do mesmo (DA SILVA BRITO *et al.*, 2019). Segundo Gonçalves (2015), o efluente de lavagem é caracterizado por sua coloração branca/opaca e apresenta elevados teores de sólidos, sais solúveis (cloreto e sulfato), Carbono Orgânico Total (COT) e matéria orgânica, além de ácidos graxos, sabões, álcool, glicerina e baixas concentrações de nitrogênio.

De acordo com Khouni, *et al.* (2020), os efluentes gerados no processo de refino são ricos em sabões, lecitina, óleos e substâncias coloidais. Além disso, estão presentes altas concentrações de DQO, óleos e graxas (O&G), sulfatos, sólidos em suspensão (SS) e fosfatos (DHANKE; WAGH, 2020; RAJKUMAR; MUTHUKUMAR; SIVAKUMAR, 2010; YU *et al.*, 2018), bem como baixas concentrações de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) (KHOUNI *et al.*, 2020; TEZCAN UN; KOPARAL; BAKIR OGUTVEREN, 2009). Dessa maneira, a caracterização do efluente é muito importante na identificação do tratamento que será realizado e na interpretação dos resultados obtidos no processo.

2.6 CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL POR EFLUENTE DO PROCESSO DE BIODIESEL/DEGOMAGEM

Em grandes indústrias produtoras de biodiesel altos volumes de efluentes são gerados diariamente e precisam de uma destinação ambientalmente adequada (DA SILVA BRITO *et al.*, 2019). No entanto, é ilegal lançar em corpos hídricos efluentes que apresentam parâmetros com valores acima do limite estabelecido pela legislação (BRASIL, 2011). Em vista disso, diferentes estudos evidenciam a presença de contaminantes recalcitrantes nas águas superficiais e subterrâneas (PETRIE; BARDEN; KASPRZYK-HORDERN, 2015; RADHA; SIRISHA, 2018). Um dos fatores que contribuem para essa problemática é o descarte de efluentes em corpos receptores sem o efetivo tratamento, visto que estações convencionais não são projetadas para remover esses compostos (SEIBERT *et al.*, 2020).

Além disso, o tratamento do óleo para produção de biodiesel também gera grandes quantidades de efluentes, necessitando de estudos que evidenciem essa problemática (QIAO *et al.*, 2019). A característica do efluente está relacionada com a matriz de óleo utilizada, bem como as condições operacionais adotadas para o tratamento, gerando diferentes concentrações

de carga orgânica nas águas residuais (BARREIROS *et al.*, 2020). Portanto, a otimização dos processos industriais requer estudos com uma visão de aplicação real, buscando processos com alta eficiência e economicamente sustentáveis (SHARMA; SIMSEK, 2019).

No Brasil, a Resolução CONAMA nº 430/2011 estabelece os padrões de lançamento de efluentes (BRASIL, 2011). Devido sua característica de alta carga orgânica e toxicidade, os efluentes necessitam de tratamentos adequados para destinação ambientalmente adequada, de maneira a evitar o lançamento dos mesmos em corpos d'água e consequentemente evitar danos ao meio ambiente (COSTA *et al.*, 2018).

O descarte inadequado dessas águas residuárias *in natura*, possivelmente resultará em danos significativos ao meio ambiente, como a contaminação das águas e do solo (DAUD *et al.*, 2015). Dessa forma, é essencial a utilização de um tratamento visando uma possível aplicação em escala real ou reaproveitamento deste efluente em outras etapas do processo ou, ainda, em outras vertentes como disposição em solo ou recuperação de nutrientes (CORDEIRO *et al.*, 2015).

O foco dos estudos presentes na literatura são o desenvolvimento de métodos que otimizem o processo produtivo de biodiesel, mas poucos são os resultados relacionados à problemática e gestão ambiental do efluente gerado (VELJKOVIĆ; STAMENKOVIĆ; TASIĆ, 2014). No entanto, a maior preocupação ambiental relacionada às águas residuárias geradas em diferentes processos industriais é desenvolver uma metodologia eficaz para o tratamento das mesmas, visto que os efeitos desses compostos no ambiente ainda não são totalmente conhecidos (SEIBERT *et al.*, 2020).

2.7 TECNOLOGIAS DE TRATAMENTO CONVENCIONAIS APLICADOS AO EFLUENTE DE BIODIESEL

Os tratamentos convencionais não são efetivos quando o efluente possui uma matriz muito complexa (KHOUNI *et al.*, 2020). Segundo MA *et al.* (2015), os tratamentos geralmente utilizados em efluentes de refinarias de óleos vegetais são os processos físico-químicos, dentre estes destacam-se os sistemas por coagulação, floculação, flotação e, posteriormente, os processos biológicos, que podem ser sistemas de lodos ativados ou lagoas de aeração.

O processo de coagulação/floculação é amplamente utilizado devido à sua simplicidade e custo-efetividade. No entanto, este processo não é eficaz na degradação de contaminantes recalcitrantes, visto que, apenas os transfere de fase. Dessa forma, em muitos casos a coagulação é utilizada como método de pré-tratamento (SHARMA; SIMSEK, 2019). Alguns

métodos de tratamento de águas residuais foram estudados, como eletrofloculação, eletroflotação e eletrocoagulação, onde estes apresentam-se como alternativas promissoras no tratamento de vários tipos de resíduos de diferentes indústrias (CARLOS-HERNANDEZ; DIAZ-JIMENEZ, 2018; LU *et al.*, 2021; SHER *et al.*, 2020; TALAIEKHOZANI *et al.*, 2020; YAVUZ; ÖGÜTVEREN, 2018). No entanto, não são completamente eficientes na remoção de compostos de difícil degradação, como compostos orgânicos recalcitrantes, possivelmente presentes nos efluentes de biodiesel (TORRES *et al.*, 2017).

Segundo Sharma e Simsek (2019), os métodos eletroquímicos são considerados mais eficientes em termos de custo, operação, eficiência e tempo de processo. Entretanto, mostram-se limitados quanto à remoção de alguns parâmetros, como a DQO presente em diferentes águas residuais.

No que se refere aos tratamentos biológicos, esses são limitados quando relacionados a presença de compostos que não são favoráveis ao crescimento microbiano (DAUD *et al.*, 2015; MENESES *et al.*, 2012). Ainda, a relação DBO/DQO dos efluentes de refinaria de óleo vegetal normalmente é em torno de 0,2, o que caracteriza a matéria orgânica com baixa biodegradabilidade, causando risco de destruição dos microrganismos que realizam a biodegradação (SHARMA; SIMSEK, 2019; SRIDHAR; KALE; KHAN, 2002). Mozaffarikhah *et al.* (2017) afirmam que os tratamentos convencionais aplicados aos efluentes de biodiesel são dificultados em razão da presença do alto teor de óleo, graxa e sabão, presente na forma de uma emulsão estável. Portanto, a utilização de um tratamento preliminar ou complementar muitas vezes é necessária, buscando encontrar uma tecnologia de tratamento alternativa e eficaz para estes efluentes.

Assim, os processos convencionais podem ser utilizados combinados com processos avançados, aumentando a capacidade de remoção dos compostos tóxicos das águas residuais (COSTA *et al.*, 2018; JIMÉNEZ *et al.*, 2017; RAMÍREZ *et al.*, 2012). Salienta-se ainda que, embora haja a existência de estudos voltados para o tratamento dos efluentes da produção do biodiesel em escala laboratorial, são poucas e pioneiras as pesquisas com o tratamento de águas residuárias reais provenientes do tratamento via degomagem enzimática do óleo de soja.

2.8 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAS) APLICADOS AO EFLUENTE DE BIODIESEL

O tratamento de águas residuárias contendo poluentes orgânicos recalcitrantes necessita de estudos específicos para otimização e aplicação de técnicas avançadas ao tratamento de

efluentes. Dessa forma, tratamentos avançados podem ser aplicados como alternativa complementar aos tratamentos convencionais, pois se apresentam como uma alternativa promissora para remoção de contaminantes orgânicos persistentes e recalcitrantes (SEIBERT *et al.*, 2020; SHARMA; SIMSEK, 2019).

Estudos demonstram vantagens na utilização de alternativas de tratamento integradas para redução de matrizes complexas, como as provenientes do processo de produção de biodiesel (CHAVALPARIT; ONGWANDEE, 2009; COHA *et al.*, 2021). Os POAs têm se mostrado promissores no tratamento de diferentes águas residuárias, visto que possuem como principal função gerar radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), que por sua vez, possuem alto poder de oxidação (KORPE; RAO, 2021; KUMAR; SINGH; SHAH, 2021). Além de possuírem a capacidade de degradar/mineralizar os compostos orgânicos resultando em dióxido de carbono, água e íons inorgânicos (LEDEZMA ESTRADA; LI; WANG, 2012; REKHATE; SRIVASTAVA, 2020).

Dentre os POAs pode-se citar os processos com reagente Fenton, Foto-Fenton, processos baseados em ozônio, processos baseados em peróxido de hidrogênio e tecnologias eletroquímicas (CORDEIRO *et al.*, 2015; GONÇALVES; MACHADO; TROVÓ, 2017; TORRES *et al.*, 2018). Processos como eletrooxidação destacam-se pela eficiência de degradação e mineralização de compostos orgânicos. Nesses processos, diferentes materiais de eletrodos podem ser utilizados, tais como, alumínio e ferro, ânodos de diamante dopado com boro (BDD), entre outros (GENGEC, 2017; GHANBARI *et al.*, 2020; PELLEZZ *et al.*, 2020). No entanto, estudos demonstram que a aplicação desse método individualmente não é suficiente para remoção de todos os poluentes orgânicos presentes em efluentes de óleos vegetais (SHARMA; SIMSEK, 2019).

Um estudo realizado por Da Silva Brito *et al.* (2019) comparou a eficiência de tratamento dos processos Fenton, foto-Fenton, fotólise solar e foto-Fenton solar aplicados em efluentes de biodiesel. O processo Fenton foi ineficiente na remoção de COT, enquanto os demais processos demonstraram uma redução significativa desse parâmetro após 8 horas de tratamento. Os processos de foto-Fenton e fotólise solar obtiveram eficiência de remoção de conteúdo orgânico de 93,79% e 92,95%, respectivamente, e a fotólise solar apresentou menor toxicidade nos resíduos finais, além de ser uma alternativa de fácil aplicação industrial e de menor custo.

Processos Eletro-Fenton são utilizados para tratar uma variedade de águas residuárias, os mesmos são caracterizados pela utilização de eletrodos de ferro, usados como ânodo de sacrifício para a eletrogeração de íons Fe^{2+} . Ainda pode-se, posteriormente, realizar a adição de

peróxido de hidrogênio (H_2O_2) à amostra tratada, pois facilita a oxidação da matéria orgânica quando há adição de H_2O_2 , visto que o mesmo contribui na oxidação, juntamente com o $\bullet OH$ gerado a partir da reação de Fenton (SHARMA; SIMSEK, 2019).

Além disso, diferentes POAs como oxidação fotoquímica, ozonização e oxidação eletroquímica foram testados e ambos os processos permitiram melhorar a biodegradabilidade do efluente de biodiesel. Todavia, a ozonização foi reportada como o tratamento mais versátil, especialmente pela possibilidade de utilização em uma ampla faixa de pH, possibilitando assim o emprego individual ou acoplado a processos biológicos, os quais são comumente utilizados para o tratamento de efluentes com alta carga orgânica (PATIÑO; ARROYAVE; MARÍN, 2012).

Perante ao exposto, a utilização de POAs possibilita a degradação e mineralização dos poluentes, transformando produtos refratários em compostos biodegradáveis. Entretanto, quando há redução da eficiência nos processos deve-se considerar a presença de espécies eliminadoras de radicais presentes nas águas residuais. Algumas espécies, como cloretos e carbonatos, além de contaminantes refratários, podem ser compostos limitantes para os POAs (ANDREOZZI *et al.*, 1999; COHA *et al.*, 2021). Dessa forma é fundamental a otimização de estudos dessa técnica aplicada ao tratamento de efluente proveniente da indústria de biodiesel.

2.8.1 Ozonização

O ozônio é o oxidante químico mais forte geralmente utilizado depois do $\bullet OH$, visto que possui capacidade de transformar compostos orgânicos complexos em espécies mais simples (KORPE; RAO, 2021). Inicialmente a utilização de ozônio se destacava através da oxidação e desinfecção no tratamento de água (MANASFI, 2021), como por exemplo, alguns estudos que avaliaram a eficiência da aplicação do ozônio para remoção de vários pesticidas da água de abastecimento (MALDONADO *et al.*, 2006; ORMAD *et al.*, 2008; SALEH; ZOUARI; AL-GHOUTI, 2020).

No entanto, há relatos da utilização de ozônio para o tratamento de diferentes águas residuais, como na degradação de corantes têxteis (MUNIYASAMY *et al.*, 2020), efluentes de curtumes (KORPE; RAO, 2021), efluentes de suinocultura (DOMINGUES *et al.*, 2021; WANG *et al.*, 2017), águas residuais de refinaria de óleo e biorrefinaria (AB RASID; ZAINOL; AMIN, 2020; CHEN *et al.*, 2014), bem como na degradação de solventes industriais (WU; MURUGANANDHAM; CHEN, 2007) e antibióticos (ASGARI *et al.*, 2021; CHEN; WANG,

2021). Além de estudos envolvendo a oxidação química de partículas orgânicas na fase gasosa (HUNG; KATRIB; MARTIN, 2005; ZAHARDIS; PETRUCCI, 2007).

Devido à instabilidade do gás de ozônio ele deve ser produzido *in situ* através da eletrólise e/ou descarga eletroquímica, que normalmente ocorre pela utilização de oxigênio (O₂) e um gerador de ozônio, o qual deve ser adquirido comercialmente. O método comumente utilizado é o de descarga corona, visto a sua atual disponibilidade comercial. Essa tecnologia consiste na descarga elétrica em uma corrente gasosa contendo oxigênio ou ar para geração de ozônio molecular (MUNIYASAMY *et al.*, 2020; REKHATE; SRIVASTAVA, 2020).

Tratamentos que utilizam ozônio podem ser aplicados de forma isolada, através da inserção de O₃ molecular, ou combinados com a utilização de radiação ultravioleta, H₂O₂, alguns catalisadores e ultrassom, de forma a potencializar a geração de radicais, como o •OH. A decomposição de ozônio na água para geração de •OH pode ser expressa pela Equação 1 (KUMAR; SINGH; SHAH, 2021).



A influência do pH para as reações contendo ozônio é um fator importante a ser considerado, visto que as reações diretas são favorecidas em pH ácidos, e a formação de radicais são favorecidas em pH elevado (BUFFLE *et al.*, 2006; MIKLOS *et al.*, 2018). Dessa forma, o pH da água residual a ser tratada influencia na eficiência do processo.

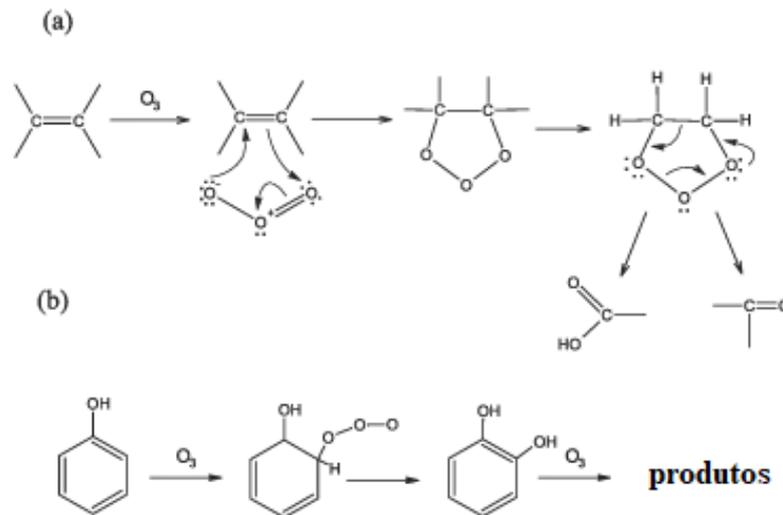
2.8.1.1 Oxidação direta

A ozonização via oxidação direta, também chamada de ozonólise, ocorre por meio da ação das moléculas de ozônio atacando diretamente a estrutura dos contaminantes, chamado de ataque eletrolítico (MAHMOUD; FREIRE, 2007). Estudos avaliaram a influência do pH na ozonólise e constataram que em pH ácido o ozônio tende a permanecer em estado molecular e oxidar os compostos através de reações seletivas (DE SOUZA; BONILLA; DE SOUZA, 2010; MUNIYASAMY *et al.*, 2020; SEVIMLI; SARIKAYA, 2002).

Essas reações são altamente seletivas (Figura 2) a compostos alifáticos, como os hidrocarbonetos e realizam a quebra das ligações insaturadas, ou seja, atacam diretamente as ligações duplas redutíveis (GAUTAM; KUMAR; LOKHANDWALA, 2019; LANGLAIS; RECKHOW; BRINK, 2019; MA *et al.*, 2021). Além disso, as reações tendem a ocorrer mais rapidamente em efluentes que possuem compostos aromáticos insaturados, devido ao

carregamento de doadores de elétrons, como por exemplo, o grupo hidroxil em fenol (KORPE; RAO, 2021). Assim, através da ozonólise direta podem ser gerados diferentes produtos, como aldeídos, cetonas, álcoois e ácidos carboxílicos (LANGLAIS; RECKHOW; BRINK, 2019; MAHMOUD; FREIRE, 2007).

Figura 2 – Mecanismos de degradação das reações de ozonólise



Fonte: Adaptado de GOTTSCHALK; LIBRA; SAUPE (2009).

Nota: (a) exemplo de reação do ozônio com um composto alifático; (b) exemplo de reação do ozônio com um composto aromático.

2.8.1.2 Oxidação indireta

Para a mineralização de alguns compostos orgânicos refratários a ozonização direta não é suficiente. Assim, a taxa de produção do $\bullet\text{OH}$ pode ser melhorada devido a reação do ozônio na presença de outros oxidantes, catalisadores, radiação UV ou ultrassom (REKHATE; SRIVASTAVA, 2020). Neste caso, a ozonização ocorre indiretamente pela decomposição do ozônio na água para formar o $\bullet\text{OH}$ (MA *et al.*, 2021). Além disso, em pH alcalino o ozônio se decompõem ligeiramente em $\bullet\text{OH}$, especialmente em uma faixa de 7 a 9, considerando que em pH superiores a 9 o rendimento diminui devido a presença de compostos resistentes, chamados de eliminadores de radicais hidroxila (GAUTAM; KUMAR; LOKHANDWALA, 2019; KORPE; RAO, 2021).

Algumas reações são possibilitadas quando o ozônio e o H_2O_2 reagem para produção de radicais $\bullet\text{OH}$, conforme Equações 2 a 8 (GAUTAM; KUMAR; LOKHANDWALA, 2019). A

reação do peróxido de hidrogênio com o ozônio ocorre quando este está presente como ânion hidroperóxido (HO_2^-). Ainda, o H_2O_2 é capaz de acelerar a decomposição do O_3 e aumentar a taxa de degradação dos compostos presentes nas águas residuais, onde a equação geral pode ser representada pela Equação 8, na qual o produto final são dois radicais hidroxila gerados por uma molécula de H_2O_2 e duas moléculas de O_3 . No entanto, o residual de peróxido pode ser tóxico para os organismos vivos e prejudicial ao meio ambiente (MALIK *et al.*, 2020).



A incidência de luz UV sob o ozônio pode favorecer e aumentar a produção de radicais com alto poder de oxidação. Assim, a reação UV/ O_3 gera como oxidante primário o H_2O_2 , através da fotólise do O_3 , conforme a Equação 9. As reações subsequentes geram o radical $\bullet\text{OH}$, através da fotólise do H_2O_2 (Equação 10) (KUMAR; SINGH; SHAH, 2021; MA *et al.*, 2021).



A aplicação de ozonização catalítica ocorre na presença de um catalisador, como por exemplo, a decomposição do ozônio ocorre através de íons de metal de transição, quando se trata de ozonização catalítica homogênea. Quando se refere a catálise heterogênea os catalisadores utilizados são metais (Cu, Pt, Ce, Ru, Mn) e óxidos de metálicos, dentre os quais estão os óxidos de ferro e óxidos de manganês que normalmente são os mais utilizados em suportes catalíticos, como carvão ativado, alumina, titânia, sílica, dentre outros (GAUTAM; KUMAR; LOKHANDWALA, 2019; REKHATE; SRIVASTAVA, 2020).

Dessa forma, esse método de ozonização é aplicado visando aumentar o consumo de ozônio e conseqüentemente a eficiência de degradação dos compostos orgânicos (GHUGE;

SAROHA, 2018; MALIK *et al.*, 2020). No entanto, como os ácidos graxos insaturados estão presentes no efluente em estudo, os quais são derivados do óleo de soja bruto (CLEMENTE; CAHOON, 2009; RAMOS *et al.*, 2021), buscou-se realizar a avaliação preliminar da eficiência do processo de ozonização via reações diretas de ozônio, devido a seletividade dessas reações por compostos semelhantes aos ácidos graxos presente no efluente bruto.

2.9 TESTES DE TOXICIDADE AGUDA

Os testes de toxicidade são amplamente utilizados em diferentes estudos para determinar os efeitos tóxicos das águas residuais brutas e tratadas sobre organismos em diferentes níveis tróficos (XU *et al.*, 2020). Os testes de ecotoxicidade são métodos para detectar e avaliar a capacidade de agentes tóxicos capazes de provocarem efeitos nocivos, usando bioindicadores de grandes grupos da cadeia ecológica (BRASIL, 2011).

Os efeitos de agentes químicos e físicos podem ser observados em organismos vivos através dos testes de toxicidade. Para tanto, diferentes bioindicadores podem ser utilizados, como bactérias (*Vibrio fischeri*), invertebrados (*Daphnia magna* e *Artemia salina*), microalgas (*Pseudokirchneriella subcapitata*), peixes (*Carassius auratus*, *Danio rerio*), plantas (*Allium cepa*, *Vicia faba*, *Hordeum vulgare* e *Lactuca sativa*), dentre outros (ARAGÃO *et al.*, 2021; GHOSH; THAKUR; KAUSHIK, 2017; ZORZO *et al.*, 2021). A toxicidade aguda é um dos métodos disponíveis para avaliação da ecotoxicidade, esta ocorre em um curto período de tempo (minutos, horas ou alguns dias), em relação ao período de vida do organismo teste. Podendo ser avaliada utilizando organismos como por exemplo *Daphnia magna*, *Danio rerio* e *Artemia salina* (JIA *et al.*, 2020; MORALES, 2004).

Para avaliação da toxicidade aquática organismos de *Artemia salina* são utilizados como um excelente bioindicador devido sua alta capacidade de absorção de poluentes, além de apresentar algumas vantagens como a simplicidade de cultivo dos cistos e baixo custo (ASADI DOKHT LISH *et al.*, 2019; LIBRALATO, 2014). Alguns estudos avaliaram a ecotoxicidade aguda de diferentes águas residuais e soluções utilizando cistos de *Artemia*, como por exemplo, efluentes contendo corantes têxteis (SELVINSIMPSON *et al.*, 2021; SWARNKUMAR REDDY; OSBORNE, 2020), lixiviado de aterro sanitário (DE PAULI *et al.*, 2018; GHOSH; THAKUR; KAUSHIK, 2017), compostos alucinógenos (ÁLVAREZ-ALARCÓN *et al.*, 2021) e nanopartículas de prata (GAMBARDELLA *et al.*, 2015).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos e análises do presente estudo foram realizados nas dependências dos Laboratórios da Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS) – *Campus Cerro Largo/RS*, especialmente no Laboratório de Efluentes, Química Orgânica e Química Instrumental.

3.1 AMOSTRAGEM E COLETA DO EFLUENTE

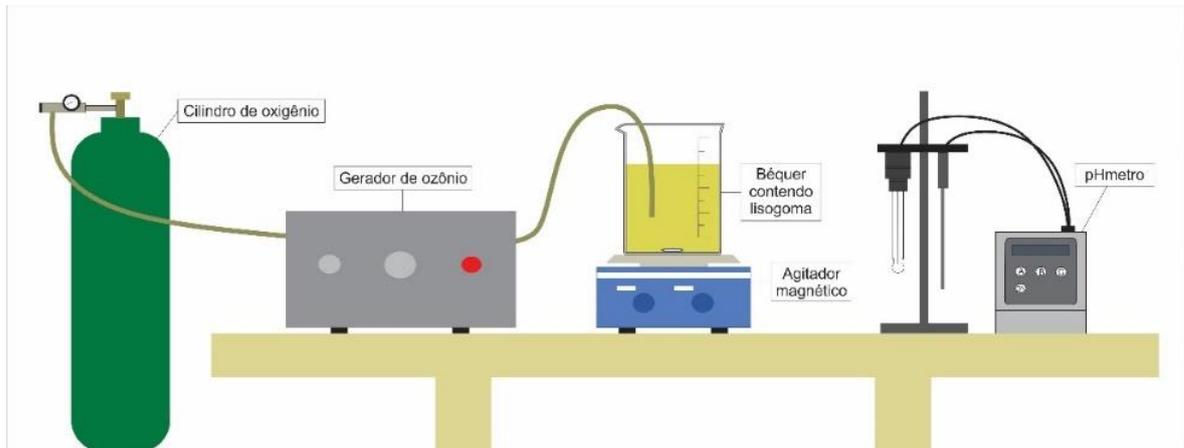
O efluente foi coletado de uma empresa produtora de biodiesel do estado do Rio Grande do Sul e armazenado conforme *Standard Methods* (APHA, 2005). Assim, o mesmo consiste em um efluente real e não sintético. Neste caso, vale ressaltar que as características de um efluente real mudam conforme o processo produtivo.

3.2 REATOR E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os experimentos foram realizados em um reator batelada, onde a avaliação do tratamento do efluente ocorreu através de um sistema em escala laboratorial, com aplicação de um processo de ozonólise. A operação foi realizada através da conexão do cilindro de oxigênio a um gerador de ozônio (O₃Line) modelo TITANIUM-INX, certificado pela ANVISA, o qual realiza a produção de ozônio através do princípio de descarga corona. A alimentação do gerador ocorreu por uma corrente gasosa de oxigênio medicinal (pureza = 99,5%).

Por meio de um sistema de mangueiras foi inserido O₃ ao efluente, como pode ser visualizado na Figura 3. O reservatório do reator era composto por um béquer de boro silicato de 500 mL e para homogeneização do efluente foi utilizado um agitador magnético (Cienlab, CE-1540/QA-18). O pH foi medido com um pHmetro (MS-Tecnopon, mPA-210).

Figura 3 – Representação do sistema de ozonólise e equipamentos utilizados no processo



Fonte: Autora (2021).

O tratamento de efluentes envolve diferentes variáveis de processo, neste caso, inicialmente, buscou-se determinar as variáveis como pH (5,86 e 7,6), e tempo de reação (0 a 120 minutos), essas características foram fundamentais para determinar as melhores condições operacionais.

Um volume de 500 mL do efluente bruto foi inserido em um béquer no qual foi adicionado ozônio em uma concentração fixa de 65 mg L^{-1} . A capacidade do gerador de ozônio varia de 20 a 90 mg L^{-1} , inicialmente buscou-se realizar os experimentos variando outros parâmetros e mantendo fixo a concentração de ozônio no meio.

O pH do efluente bruto foi medido e inicialmente optou-se por realizar os experimentos com esse pH, devido a sua acidez, facilidade operacional e redução de custos com reagentes. Para fins de investigação da eficiência do processo em diferentes tempos de tratamento, o pH 7,6, também foi avaliado nas mesmas condições operacionais, o ajuste do pH foi realizado com hidróxido de sódio (ALPHATEC, 2 M) e eventualmente com ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 1,5 M, Vetec).

Em cada tempo de tratamento de 15, 45, 60, 90 e 120 minutos foram retiradas alíquotas de 50 mL do efluente em tubos falcon de 50 mL e direcionadas a centrifugação (Centrífuga Sigma 3-16L). Como pós tratamento do processo de ozonólise, foram investigados os efeitos da precipitação química com adição de CaCl_2 Anidro P.A. na diminuição dos teores de ácidos carboxílicos possivelmente presentes nas amostras provenientes da composição do óleo de soja. Para tanto, uma solução aquosa de 10 % mV^{-1} foi preparada e adicionada em 25 mL de cada alíquota em seus respectivos tempos de retirada e necessariamente após o ajuste de pH entre 7 a 8.

3.3 CROMATOGRAFIA GASOSA – ESPECTROMETRIA DE MASSAS

A garantia da qualidade e confiabilidade dos resultados do método analítico é essencial. Dessa forma, a identificação de compostos presente no efluente bruto e tratado foi realizada por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GCMS_QP2010, SHIMADZU, Japão). A metodologia utilizada para determinação da rampa de aquecimento foi adaptada conforme Zhang *et al.* (2015) e Zhu *et al.* (2019), e possui temperatura inicial de 100 °C, aumentando 20 °C por minuto até atingir 200 °C, a partir daí subindo 2 °C por minuto até 240 °C, aumentando 5 °C por minuto até 280 °C e subindo 15 °C por minuto até atingir a temperatura final de 300 °C, onde permanece por mais 5 minutos, totalizando um tempo total de análise de 40 minutos, utilizando uma faixa de detecção de massas 50 – 600 m/z. O modo de injeção no equipamento foi *split*, e o reagente utilizado foi o Acetato de etila destilado (C₄H₈O₂). A coluna utilizada foi a NST 05 MS com uma espessura de revestimento de 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm, composto por dimetil polissiloxeno (95%) e difenil (5%).

O método de extração foi aplicado conforme descrito por Seibert *et al.* (2019) e Zorzo *et al.* (2021). Inicialmente as amostras foram diluídas em uma proporção de 1:100, para posteriormente ser realizado o procedimento de extração, o qual foi empregando 3 lavagens com 20 mL de diclorometano (CH₂Cl₂ Sigma Aldrich, Polônia, 99,5%, PM 84,93 g mol⁻¹) em 40 mL das amostras. Além disso, a camada orgânica combinada foi seca com MgSO₄ anidro (Dinâmica, Brasil, 98–102%, 246,48 g mol⁻¹) e concentrou-se por evaporação rotativa (Hei-VAP precisão, Heidolph) a 40 °C. A água Ultrapura utilizada nas diluições foi produzida por um sistema de água Ultrapura Direta Millipore (MilliQ®).

Alguns padrões de grau analítico (≥ 99 %) foram adquiridos comercialmente (Sigma Aldrich), como o ácido oleico (282,46 g mol⁻¹) e linoleico (280,45 g mol⁻¹), visto que esses são uns dos ácidos graxos que estão presentes na composição do óleo de soja (ANWAR *et al.*, 2016; KINNEY; CLEMENTE, 2005) e auxiliaram na identificação dos compostos presentes no efluente.

3.4 ANÁLISE DE TOXICIDADE AGUDA

Os bioensaios foram realizados a partir do microcrustáceo *Artemia Salina*. Os ensaios com esse bioindicador consistem na avaliação da toxicidade aguda. Logo, para eclosão dos cistos de *Artemia Salina*, os quais foram adquiridos comercialmente, foi utilizada a metodologia

de cultivo desenvolvida por (Meyer *et al.*, 1982), também descrita e aplicada por Borba *et al.* (2019).

A solução de Meyer consiste no preparo em um balão volumétrico de 23 g de NaCl, $11,0 \pm 0,1$ g de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $4,0 \pm 0,1$ g de Na_2SO_4 , $1,3 \pm 0,1$ g de $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ $0,7 \pm 0,1$ g de KCl e completando para 1 L de água destilada. Posteriormente, com uma solução de carbonato de sódio (Na_2CO_3 , 1 M) o pH foi ajustado para 9,0. Finalmente, a solução foi transferida parcialmente para um béquer de 250 mL e foi realizada uma divisão utilizando uma folha plástica contendo microfuros. Na sequência, o béquer foi exposto ao lado de uma lâmpada, onde uma das partes estava sob incidência de luz, proveniente de uma lâmpada de tungstênio de 15 W, e a outra parte do béquer disposta sem iluminação. Os cistos foram inseridos na parte do béquer sem iluminação, mantendo estas condições e com temperatura ambiente, por 48 horas. Esse tempo é necessário para que, após a eclosão, as larvas mais resistentes migrem para o lado do béquer com incidência de luz. Assim, essas larvas que migraram para o lado do béquer com iluminação foram selecionadas para os testes de toxicidade, por se mostrarem mais resistentes (MEYER *et al.*, 1982).

As amostras do efluente bruto (não tratado) e após o tratamento pelo processo de ozonólise foram separadas em duas partes. Em uma parte, foi realizado o ajuste de pH para uma faixa de 7 a 8 para adição do pós tratamento com cloreto de cálcio ($CaCl_2$), e em outra parte o pH das amostras foi corrigido para 7 antes dos testes, devido a sensibilidade das *Artemias* ao pH. Assim, o efluente bruto e bruto com $CaCl_2$ e as amostras tratadas nos tempos de tratamento de 15, 45, 60, 90 e 120 minutos, com e sem $CaCl_2$ foram adicionadas em tubos de ensaio, contendo a solução nutritiva de Meyer em cinco concentrações (0, 20, 40, 60, 80 e 100%). As diluições foram realizadas em duplicatas de 5 mL e em cada amostra foram adicionadas 10 larvas de *Artemia salina*. Os tubos de ensaio com as soluções permaneceram em temperatura ambiente e incidência de luz por 24 horas. Para o preparo da solução controle foi utilizado 5 mL da solução de Meyer.

Após esse período, foram realizadas as contagens do número de organismos que permaneceram vivos em cada amostra. Ainda, estimou-se as concentrações letais (CL_{50}), a qual consiste na concentração de efluente presente na amostra que é capaz de causar a morte de pelo menos 50% dos indivíduos. Os valores da CL_{50} foram estimados pelo Software Trimmed Spearman-Kärber Method (HAMILTON *et al.*, 1978).

3.5 TURBIDEZ

A turbidez é identificada quando há presença de matéria suspensa e coloidal na amostra, causada principalmente por matéria orgânica e inorgânica e microrganismos em geral. Assim, as partículas e substâncias presentes na água ou efluentes fazem com que a luz seja espalhada e absorvida, ao invés de ser transmitida sem mudança na direção ou nível de fluxo ao atravessar a amostra (APHA, 2005).

As análises de turbidez foram realizadas com turbidímetro (TB-2000), conforme a metodologia descrita no capítulo 2130 em APHA, 2005. Para obter um resultado confiável dentro da escala do equipamento foram realizadas diluições de todas as amostras em uma proporção de 1:100 em água destilada, a qual foi obtida a partir de um destilador (NI 1405-BI). Ainda, para o cálculo da eficiência de redução da turbidez, foram consideradas as amostras com adição de CaCl₂ em relação as amostras brutas e tratadas (Equação 11).

$$\% \text{ de remoção} = \frac{[Turbidez_i] - [Turbidez_f]}{[Turbidez_i]} * 100 \quad (11)$$

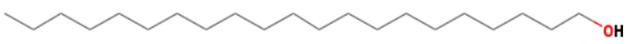
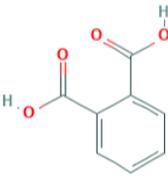
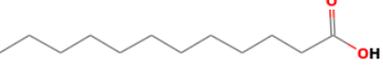
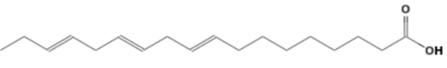
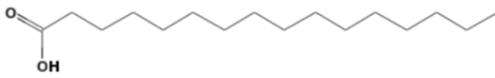
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

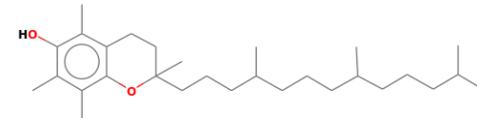
Nesta seção os resultados dos parâmetros analisados serão descritos e assim será possível verificar a eficácia e aplicabilidade do tratamento para o efluente em estudo.

4.1 IDENTIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS PRESENTES NO EFLUENTE

Uma amostra bruta do efluente foi analisada inicialmente por CG-EM, nas quais foram detectados alguns compostos, como visualizado na Tabela 1. Assim, pode-se identificar os compostos e relacionar com as características do efluente. Alguns ácidos descritos na Tabela 1 são ácidos graxos provenientes do óleo de soja (KUMAR *et al.*, 2006), visto que a composição do biodiesel e conseqüentemente dos seus efluentes está diretamente relacionada com composição química da matéria-prima utilizada para sua produção (RAMOS *et al.*, 2009, 2021). Dessa forma, foi possível realizar o monitoramento da redução dos compostos analisados e verificar a efetividade do tratamento proposto.

Tabela 1 – Possíveis compostos presentes na amostra do efluente bruto

Compostos	Fórmula molecular	Massa molar (g mol ⁻¹)	Estrutura molecular
1-Heneicosanol	C ₂₁ H ₄₄ O	312	
Ácido eicosanóico	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	312	
Ácido ftálico	C ₈ H ₆ O ₄	116	
Ácido láurico	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	200	
Ácido linolênico	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	278	
Ácido palmítico	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256	
Ácido oleico	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	282	

Decano	$C_{10}H_{22}$	142	
Vitamina E (alfa-tocoferol)	$C_{29}H_{50}O_2$	430	

Fonte: Autora, 2021.

Os óleos vegetais como o óleo de soja possuem em sua composição uma grande quantidade de ácidos graxos insaturados, como os oleicos, linoleicos e linolênicos, e ainda são uma fonte rica em tocoferóis, também chamados de vitamina E (QUEK *et al.*, 2007; RAMOS *et al.*, 2021). No entanto, a composição do grão de soja varia de acordo com a espécie, localização, clima e práticas agrícolas (HE; CHEN, 2013; RAMOS *et al.*, 2009). O grão de soja além de possuir uma quantidade considerável de vitaminas é composto também de fibra alimentar, minerais, proteínas e carboidratos (ALGHAMDI *et al.*, 2018).

Um estudo realizado por Anwar *et al.* (2016), investigou as características de qualidade entre óleos de diferentes variedades de soja, os resultados indicaram a presença de ácidos graxos na composição do óleo de soja, como ácido palmítico (11,00 - 13,50 %), ácido esteárico (3,02 - 4,90 %), ácido oleico (22,60 - 24 %), ácido linoleico (49,03 - 53 %) e ácido linolênico (6,50 - 8 %). Além disso, os conteúdos de óleo da semente entre as variedades testadas variaram de 15,85 - 19,49 %, umidade 8,4 - 10,2 %, proteína 41,67 - 45,64 %, fibra 6,6 - 7,6 % e cinzas 5,5 - 6,9 %.

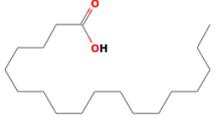
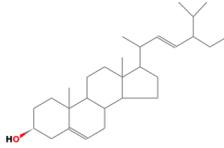
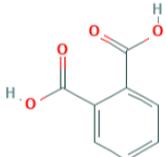
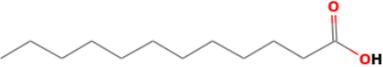
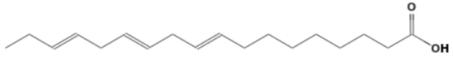
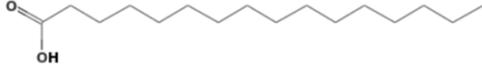
Os ácidos graxos podem ser provenientes de diferentes fontes, como frutas, óleos vegetais, sementes, nozes, gorduras animais e óleos de peixe (ORSAVOVA *et al.*, 2015). Alguns desses compostos estão presentes nas amostras analisadas, como o ácido palmítico, que é considerado o ácido graxo saturado mais comum em animais, plantas e microrganismos. Ainda, o ácido esteárico é um ácido graxo importante em animais e alguns fungos, estando presente em menor quantidade na maioria das plantas, já o ácido linolênico é encontrado em algumas plantas e algas. Além desses, o ácido oleico também foi encontrado no efluente bruto, esse ácido é comumente encontrado em plantas e animais, podendo ser encontrado também em microrganismos (RUSTAN; DREVON, 2001).

Os compostos como o decano e os ácidos ftálico, láurico, linolênico, oleico e palmítico, são considerados desreguladores endócrinos químicos pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA, 2012). Nesse sentido, quando utilizados de forma inadequada podem interferir no sistema endócrino do corpo, causando efeitos adversos no desenvolvimento e na

reprodução, bem como nas funções neurológicas e imunológicas de seres humanos e animais (CANLE; FERNÁNDEZ PÉREZ; SANTABALLA, 2017). Entretanto, mesmo o banco de dados sugerindo a estrutura do decano, esse composto não necessariamente está presente na amostra, visto que, não possui características semelhantes aos compostos que são encontrados naturalmente na matéria-prima do efluente.

Dessa maneira, inicialmente realizou-se a aplicação da precipitação química no efluente bruto (Tabela 2), através da adição de CaCl_2 com o objetivo principal de reduzir os ácidos carboxílicos e visualizar os efeitos desse processo aplicado isoladamente. No entanto, alguns estudos realizaram a aplicação de CaCl_2 para remoção de fluoretos presentes em efluentes industriais (GURTUBAY *et al.*, 2010; ZENG *et al.*, 2019). Nesse sentido, a adição de CaCl_2 ao efluente também possibilita a precipitação dos ânions que possuem baixa solubilidade quando em contato com os íons de cálcio, como no caso do fluoreto (WANG *et al.*, 2005).

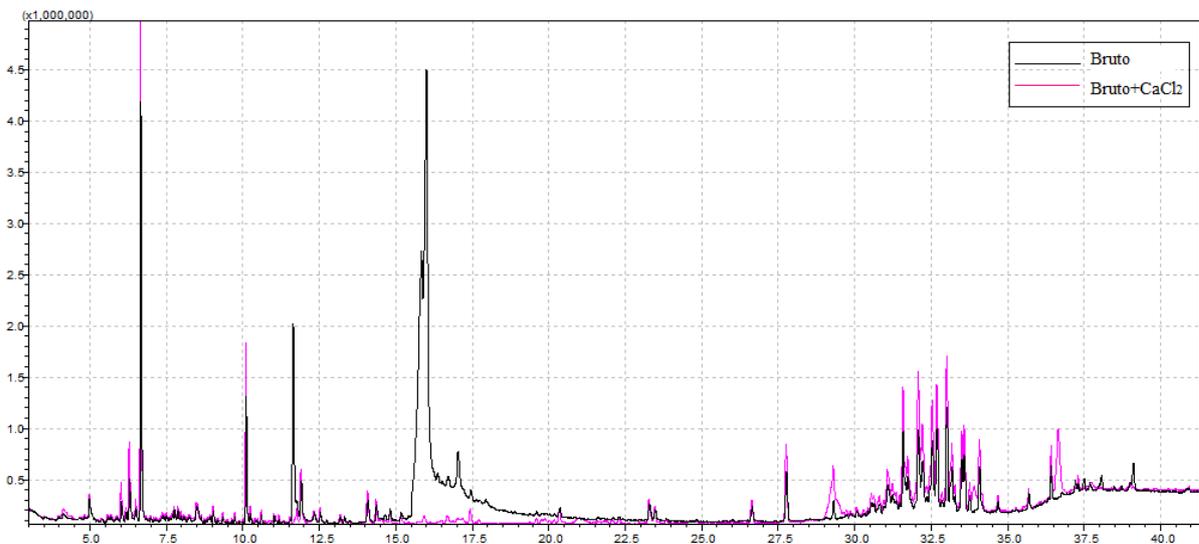
Tabela 2 – Possíveis compostos presentes na amostra do efluente bruto com CaCl_2

Compostos	Fórmula molecular	Massa molar (g mol^{-1})	Estrutura molecular
1-Cloro-heptacosano	$\text{C}_{27}\text{H}_{55}\text{Cl}$	414	
1-Heneicosanol	$\text{C}_{21}\text{H}_{44}\text{O}$	312	
Acetato de octila	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$	172	
Ácido esteárico	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$	284	
Estigmasterol	$\text{C}_{29}\text{H}_{48}\text{O}$	412	
Ácido ftálico	$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$	116	
Ácido láurico	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$	200	
Ácido linolênico	$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2$	278	
Ácido palmítico	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$	256	
Decano	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	142	

Fonte: Autora, 2021.

Desse modo, pode-se observar que alguns compostos estão presentes nas duas amostras, já outros foram reduzidos em sua intensidade ou foram desagregados com adição de CaCl_2 , conforme exibido na Figura 4. No entanto, vale ressaltar que compostos como o decano e o 1-Cloro-heptacosano são improváveis de estarem presentes nas amostras, em vista de não serem naturalmente encontrados ou gerados nos processos de degomagem.

Figura 4 – Sobreposição dos cromatogramas das amostras do efluente bruto e efluente bruto + CaCl_2



Fonte: Autora (2021).

Assim, foi possível verificar que a intensidade do pico nas amostras do efluente bruto e após a adição de CaCl_2 distinguiu-se consideravelmente em alguns tempos de retenção, principalmente no tempo de 16,010 minutos, o qual representa o ácido oleico (282 g mol^{-1}) presente no efluente bruto. Ainda, analisou-se algumas diferenças nas intensidades dos picos de tempo de retenção de aproximadamente 11,6 e 27,7, os quais representam os compostos de ácido palmítico (256 g mol^{-1}) e ácido ftálico (278 g mol^{-1}), respectivamente, indicando uma diminuição da área de alguns compostos presentes na amostra com CaCl_2 .

Posteriormente, buscou-se investigar a possibilidade de tratamento do efluente em estudo utilizando a reação de ozonólise, visto a versatilidade dos processos de ozonização. Esse é considerado um processo puro, pois a reação de ozonólise ocorre sem adição de outros oxidantes químicos ou radiação, facilitando a identificação dos possíveis subprodutos gerados. Ainda, observa-se que o pH do efluente bruto é levemente ácido (pH 5,86), o que facilita a ozonização por oxidação direta, sem a necessidade de correção do pH (SOUSA, 2013). Em seguida, realizou-se experimentos em pH 7,6 buscando avaliar a influência do pH no tratamento

e a capacidade do ozônio se decompor no meio para reagir com os compostos. Por fim, foi avaliada a aplicação do pós-tratamento com a adição de CaCl_2 e os principais resultados serão descritos nas próximas seções.

4.2 ENSAIOS DE TOXICIDADE AGUDA

O principal parâmetro investigado foi a toxicidade do efluente bruto e tratado, onde foram realizados ensaios de toxicidade aguda com o bioindicador *Artemia salina*. Inicialmente, os ensaios de toxicidade foram realizados para as amostras de efluente tratado por ozonólise ($65 \text{ mg O}_3 \text{ L}^{-1}$) em pH 5,86 e com adição de CaCl_2 (Tabela 3), onde pode-se observar uma redução da mortalidade das *Artemias* em soluções menos concentradas.

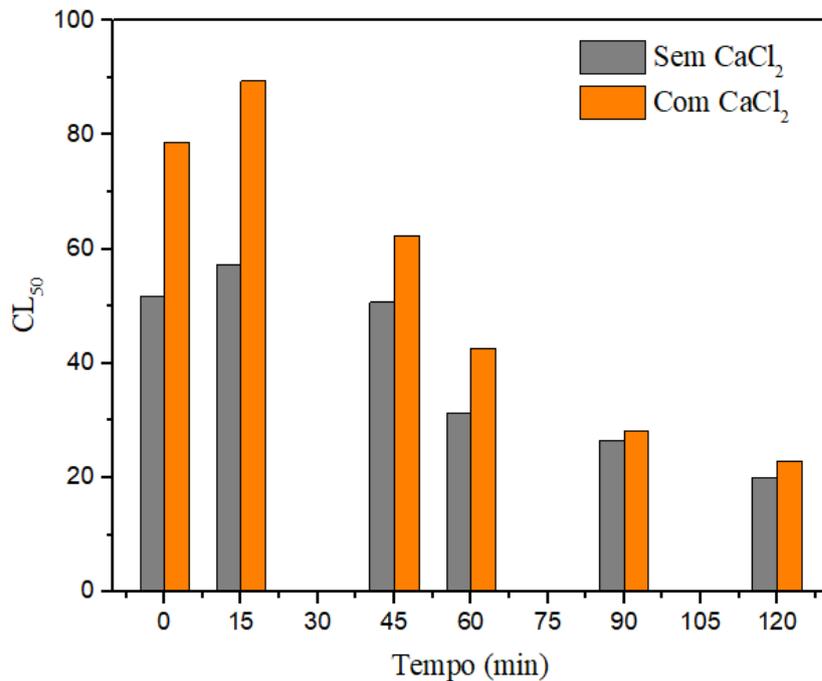
Tabela 3 – Testes de toxicidade referente ao experimento de ozonólise em pH 5,86

Experimentos	Amostras	Mortalidades entre 10 indivíduos de <i>Artemias salinas</i>				
		100%	80%	60%	40%	20%
1	Bruto	10	7	6	3	2
2	Bruto + CaCl_2	6	5	4	2	2
3	15min	9	9	5	2	2
4	15min + CaCl_2	6	4	3	1	1
5	45min	10	10	9	0	0
6	45min + CaCl_2	6	6	5	2	2
7	60min	10	10	10	6	3
8	60min + CaCl_2	9	8	7	5	3
9	90min	10	10	10	8	3
10	90min + CaCl_2	10	9	9	8	4
11	120min	10	10	10	9	5
12	120min + CaCl_2	10	10	10	9	4

Fonte: Autora (2021).

A determinação da CL_{50} foi obtida através da taxa de mortalidade dos organismos em cada amostra e está ilustrada na Figura 5. Vale ressaltar que quanto maior o valor da CL_{50} , menores são os níveis de toxicidade. Assim, é possível observar que o processo de ozonólise com o pós-tratamento utilizando CaCl_2 é mais eficiente na redução da toxicidade em indivíduos de *Artemia salina* do que o tratamento somente com ozonólise, esse fato pode estar atribuído a redução de ácidos carboxílicos potencialmente tóxicos dessas amostras.

Figura 5 – Concentração Letal (CL_{50}) dos experimentos de ozonólise em pH 5,86



Fonte: Autora (2021).

Ainda, pode-se verificar uma redução da toxicidade no tempo de tratamento de 15 minutos ($CL_{50} = 57,22$ (sem $CaCl_2$) e $CL_{50} = 89,44$ (com $CaCl_2$)) em comparação ao efluente bruto ($CL_{50} = 51,72$ (sem $CaCl_2$) e $CL_{50} = 78,72$ (com $CaCl_2$)). Dessa forma, os resultados nesse período sugerem a remoção dos contaminantes pelo processo de ozonólise e/ou ausência de subprodutos tóxicos presentes nas demais amostras.

Por outro lado, em tempos de ozonólise superiores a 15 minutos os resultados conduzem ao aumento dos níveis tóxicos no bioindicador em estudo. O aumento da toxicidade em tempos mais longos de tratamento pode estar relacionado a presença de subprodutos provenientes da fragmentação dos ácidos graxos ou a possibilidade de saturação de O_3 no meio, devido ao alto tempo de reação e vazão constante de $65 \text{ mg } O_3 \text{ L}^{-1}$.

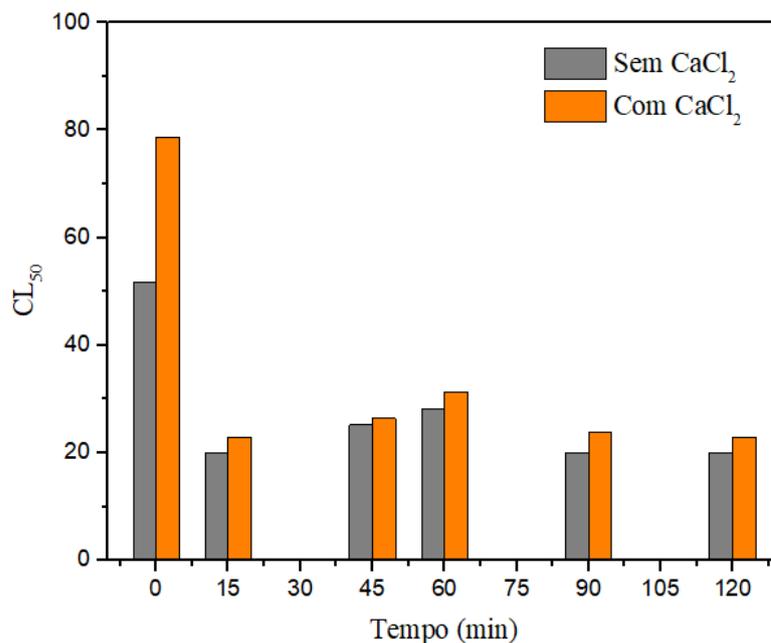
Ainda, foram realizadas análises de toxicidade com *Artemia salina* para o efluente tratado por ozonólise com pH inicial de 7,6, sendo os índices de mortalidades apresentados na Tabela 4. Assim, pode-se identificar que em todos os experimentos na concentração de 100% do efluente bruto e tratado houve a letalidade total dos organismos, exceto no efluente bruto com adição de $CaCl_2$.

Tabela 4 – Testes de toxicidade referente ao experimento de ozonólise em pH 7,6

Experimentos	Mortalidades entre 10 indivíduos de <i>Artemias Salinas</i>				
	100%	80%	60%	40%	20%
Bruto	10	7	6	3	2
Bruto + CaCl ₂	6	5	4	2	2
15 min	10	10	10	10	5
15min + CaCl ₂	10	10	10	9	4
45 min	10	10	10	7	4
45min + CaCl ₂	10	10	10	8	3
60 min	10	7	7	6	4
60min + CaCl ₂	10	10	9	6	3
90 min	10	10	8	8	5
90min + CaCl ₂	10	10	9	8	4
120 min	10	10	10	10	5
120min + CaCl ₂	10	10	9	9	4

Fonte: Autora (2021).

A partir da contagem das mortalidades das *Artemias*, calculou-se a CL₅₀ de cada amostra (Figura 6). Dessa forma, foi possível visualizar que em todos os tempos de tratamento houve um aumento dos níveis tóxicos em relação ao efluente bruto sem e com adição de CaCl₂, com CL₅₀ de 51,72 e 78,72, respectivamente. Já entre as amostras tratadas, o tempo de 60 minutos com CaCl₂ (CL₅₀ = 31,37) obteve uma melhor resposta, sugerindo que a ozonólise em pH 7,6 leva um tempo maior para atingir a redução dos compostos presentes no efluente. No entanto, esse tempo ainda foi consideravelmente mais tóxico que a amostra do efluente bruto.

Figura 6 – Concentração Letal (CL₅₀) dos experimentos de ozonólise em pH 7,6

Fonte: Autora (2021).

Também foi verificado que a ozonólise seguida de adição de CaCl_2 foi menos tóxica para as *Artemias salinas* do que as amostras sem esse pós-tratamento, tanto para o processo em pH 5,86 quanto para em pH 7,6. Este fato pode estar atribuído à diminuição dos teores de ácidos carboxílicos nas amostras com CaCl_2 que, conseqüentemente, eliminaram e/ou reduziram a concentração de alguns compostos identificados nas amostras sem adição de CaCl_2 .

Além disso, o maior nível de toxicidade representado pelos valores de mortalidade e CL_{50} foi identificado na ozonólise em pH 7,6. Logo, pode-se visualizar que a ozonólise direta é desfavorecida em pH básico para o tratamento desse efluente, visto que houve a permanência dos efeitos tóxicos no bioindicador utilizado. Segundo Korpe e Rao (2021), a ozonização indireta é favorecida em pH maior que 7, onde ocorre a decomposição do ozônio gerando $\bullet\text{OH}$, enquanto a reação por via direta inicia em pH mais baixo. No entanto, segundo Staehelin e Hoigne (1985), as duas reações, direta e indireta, podem ocorrer próximas ao pH neutro.

Um estudo realizado por Souza (2013), avaliou a eficiência do processo de ozonização direta, indireta e mista como tratamento da água de lavagem da produção de biodiesel e constatou que o processo de degradação foi mais acentuado no experimento conduzido via degradação direta. Porém, um aumento na degradação ocorreu para o processo de ozonização na presença de peróxido/luz UV.

Nesse sentido, a baixa eficiência de remoção dos compostos pode estar associada diretamente com a influência do pH, visto que não foi utilizado nenhum tipo de catalizador ou oxidante para favorecer a reação indireta. Ainda, a taxa de fluxo de ozônio pode influenciar negativamente quando há excesso de ozônio no meio, pois pode resultar na formação residual de H_2O_2 , o qual é gerado indiretamente (KORPE; RAO, 2021).

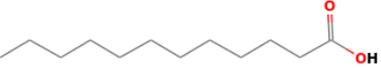
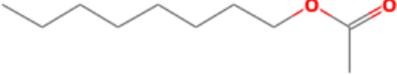
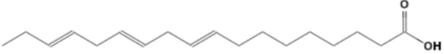
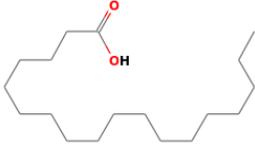
Diante disso, a ozonólise em pH 5,86 em um tempo de tratamento de 15 min seguida de pós-tratamento com CaCl_2 apresentou redução da toxicidade do efluente para o bioindicador *Artemia salina*. Nesta amostra foi identificado o maior valor de CL_{50} , que corresponde a menor taxa de mortalidade desse organismo nas diferentes diluições.

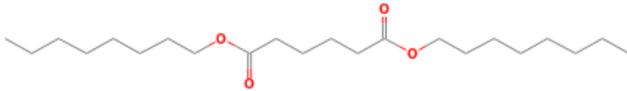
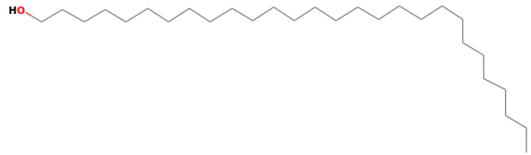
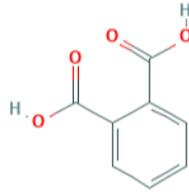
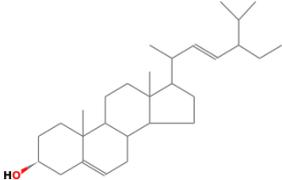
4.3 EFEITO DA OZONÓLISE EM PH 5,86

Tendo em vista os resultados obtidos nos testes de toxicidade aguda, a amostra do efluente tratado por ozonólise em pH 5,86 no tempo de 60 min com pós-tratamento de CaCl_2 (amostra 2) foi escolhida para análise dos compostos presentes utilizando o CG-EM. O tempo de tratamento de 60 min foi definido para esta análise pois apresentou um aumento considerável ($\text{CL}_{50} = 42,7$) na mortalidade da *Artemia salina* em relação as amostras do efluente bruto com

CaCl₂ (CL₅₀ = 78,72) e da ozonólise em 15 min com CaCl₂ (CL₅₀ = 89,44). Com isso, possibilita identificar compostos que possam ter contribuído para o aumento da toxicidade em tempos de tratamento acima de 15 min. Sendo assim, a fim de verificar a formação, redução e/ou eliminação de compostos, a amostra 2 foi comparada com o efluente bruto com CaCl₂ (amostra 1), conforme apresentado na Tabela 5.

Tabela 5 – Possíveis compostos presentes nas amostras 1 e 2 conforme o tempo de retenção (Tr)

Amostras	Tr (min)	Fórmula molecular	Compostos	Massa molar (g mol ⁻¹)	Estrutura molecular
1 2	4,98	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	Ácido Láurico	200	
1	6,30	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	Acetato de octila	172	
1 2	6,67	C ₁₀ H ₂₂	Decano	142	
1	10,11	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	Ácido linolênico	278	
1	14,30	C ₂₁ H ₄₄ O	1-Heneicosanol	312	
1	14,35	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	Ácido Esteárico	284	
2	19,85	C ₂₄ H ₅₀ O	1-Tetracosanol	354	

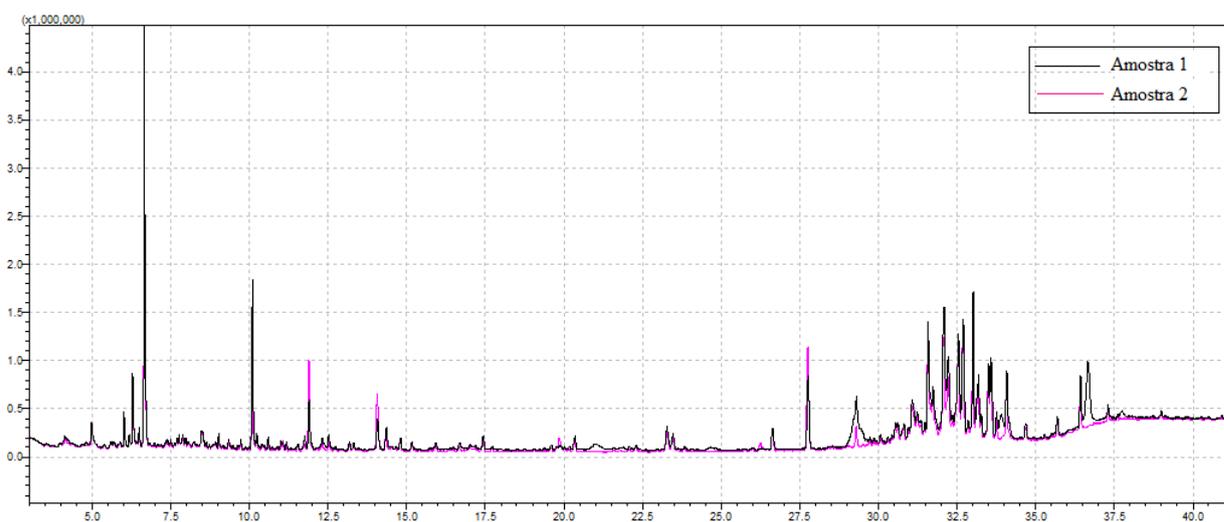
Amostras	Tr (min)	Fórmula molecular	Composto	Massa molar (g mol ⁻¹)	Estrutura molecular
1 2	20,40	C ₂₇ H ₅₅ Cl	1-Cloro-heptacosano	414	
2	23,26	C ₂₂ H ₄₂ O ₄	Adipato de dioctila	370	
2	26,24	C ₂₈ H ₅₈ O	1-Octacosanol	410	
1 2	27,80	C ₈ H ₆ O ₄	Ácido ftálico	116	
1 2	31,60	C ₂₀ H ₄₂	Eicosane	282	
1	36,66	C ₂₉ H ₄₈ O	Estigmasterol	412	

Fonte: Autora, 2021.

Nota: Amostras: (1): Efluente bruto + CaCl₂; (2): 60 minutos de tratamento via ozonólise em pH 5,86 + CaCl₂.

Em alguns casos foram observados os mesmos compostos nos mesmos tempos de retenção em ambas as amostras, tais como, o ácido láurico (Tr 4,98), decano (Tr 6,67), 1-cloroheptacosano (Tr 20,40), ácido ftálico (Tr 27,80) e eicosane (Tr 31,60), onde a maioria são compostos que fazem parte das características do efluente em estudo. Para alguns desses compostos foi verificada uma redução na concentração presente na amostra 2 em relação a amostra 1, como o decano e o eicosane (Figura 7). Além disso, grande parte desses compostos estão listados pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos como desreguladores endócrinos químicos (USEPA, 2012), como por exemplo, eicosane, ácido ftálico, decano e ácido láurico, o que explica a toxicidade aguda para *Artemia salina* dessas amostras.

Figura 7 – Sobreposição dos cromatogramas da amostra 1 e amostra 2



Fonte: Autora (2021).

Nota: Amostras: (1): Efluente bruto + CaCl₂; (2): 60 minutos de tratamento via ozonólise em pH 5,86 + CaCl₂.

Também foram identificados compostos na amostra 1 que foram degradados pelo processo de ozonólise em pH 5,86 + CaCl₂, especificamente, acetato de octilo (Tr 6,30), ácido linolênico (Tr 10,11), 1-heneicosanol (Tr 14,30), ácido esteárico (Tr 14,35) e estigmasterol (Tr 36,66). Este fato sugere que o processo de ozonólise possibilita a degradação de alguns compostos presentes no efluente da degomagem enzimática do óleo de soja. Porém, para garantir maior eficiência da ozonólise se faz necessária a otimização das condições operacionais do processo tais como o pH inicial e o tempo de tratamento empregado.

No entanto, durante o processo de tratamento do efluente ocorreu a formação de possíveis subprodutos tóxicos, como o 1-tetracosanol (Tr 19,85), adipato de dioctilo (Tr 23,26) e 1-octacosanol (Tr 26,24), que foram identificados somente na amostra 2. A presença desses

compostos pode ter contribuído para o aumento dos níveis de toxicidade na amostra 2, principalmente porque o 1-tetracosanol e o adipato de dioctilo também são listados como desreguladores endócrinos químicos (USEPA, 2012).

O 1-tetracosanol é um álcool graxo primário de cadeia longa, que pode ser derivado de um ácido graxo, sendo utilizado pela indústria como estabilizador de emulsão, surfactante, agente lubrificante, entre outros usos (EBI WEB TEAM, 2017; EPA, 2021a). Este composto é identificado como irritante, corrosivo, inflamável e muito tóxico para o ambiente aquático com efeitos de longa duração (ECHA, 2021a). Estudos avaliando a toxicidade do 1-tetracosanol foram realizados em peixes, *Daphnia magna* e algas, identificando que o composto não é tóxico no limite de solubilidade e que os valores de concentração efetiva para 50% (EC₅₀) e concentração sem efeitos observáveis em toxicidade crônica (NOEC) são maiores que 0,001 mg L⁻¹ em curto e longo prazo (ECHA, 2021b).

O adipato de dioctilo é utilizado industrialmente como aromatizante e aditivo alimentar (EPA, 2021b). Um estudo realizado por Felder *et al.* (1986) avaliou a presença desse composto em água doce e constatou concentrações menores que 0,5 µg L⁻¹. A toxicidade desse composto também foi investigada nesse estudo, sendo que para algas e peixes não foi agudamente tóxico e para *Daphnia magna* apresentou toxicidade aguda de 480 a 850 µg L⁻¹ e toxicidade crônica de 24 a 52 µg L⁻¹ (FELDER; ADAMS; SAEGER, 1986).

Já o 1-octacosanol que é um álcool graxo primário, é extraído das ceras de algumas plantas e seus efeitos tem sido estudados na inibição da produção de colesterol e no potencial agente terapêutico para o tratamento da doença de Parkinson (PUBCHEM, 2021; TAYLOR; RAPPORT; LOCKWOOD, 2003; WANG *et al.*, 2010). Por outro lado, este composto também é definido como irritante para pele, olhos e sistema respiratório (EPA, 2021c). Dessa forma, sugere-se que o 1-octacosanol também possa ter contribuído para o aumento da toxicidade aguda nos testes com *Artemia salina* na amostra 2.

Sendo assim, apesar da ozonólise em pH 5,86 em 60 min seguida da adição de CaCl₂ ter degradado parcialmente ou totalmente alguns compostos que estavam presentes na amostra com efluente bruto + CaCl₂, houve a formação de subprodutos que podem estar associados ao aumento da toxicidade nas amostras em tempos de tratamento acima de 15 min. Por isso, seria adequado interromper o processo de ozonólise em pH 5,86 em 15 min de tratamento a fim de evitar a formação de subprodutos tóxicos, bem como a possibilidade de saturação de O₃ no meio, devido ao alto tempo de reação e vazão constante de 65 mg O₃ L⁻¹.

4.4 REMOÇÃO DE TURBIDEZ

Tendo em vista que o tratamento do efluente da degomagem enzimática do óleo de soja por ozonólise em pH 5,86 apresentou redução nos níveis de toxicidade, conforme descrito nos itens anteriores, foi analisada a turbidez dessas amostras. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 6, para as amostras sem e com o pós-tratamento com CaCl₂. A eficiência de remoção da turbidez foi calculada separadamente para cada amostra considerando a adição ou não de CaCl₂.

Tabela 6 – Turbidez referente ao tratamento de ozonólise pH inicial de 5,86

Turbidez Experimentos	Resultado UNT (1:100)		Eficiência (%)
	Sem CaCl ₂	Com CaCl ₂	
Bruto	1260	41	96,75
15 min	1050	24	97,71
45 min	1200	32	97,33
60 min	1240	23	98,14
90 min	1150	16	98,61
120 min	1230	17	98,62

Fonte: Autora (2021).

Conforme a Resolução n° 357/2005 o limite máximo de turbidez para águas doces Classe I é de até 40 unidades nefelométrica de turbidez (UNT). Enquanto que para águas doces de Classe II e III é de até 100 UNT (BRASIL, 2005). Dessa forma, os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente nos corpos receptores após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências dispostos nas legislações vigentes (BRASIL, 2011).

Assim, pode-se observar na Tabela 6, que nas amostras sem adição de CaCl₂ houve variabilidade da turbidez e os valores não foram lineares em relação aos tempos de tratamento. Uma maior redução da turbidez foi verificada em 15 minutos de tratamento (1050 UNT), indicando uma redução da matéria orgânica no início do processo. No entanto, todas as amostras estão em desacordo com os limites máximos permitidos descritos na Resolução n° 357/2005, os quais foram citados anteriormente.

Já nas amostras com adição de CaCl₂ houve redução da turbidez nas amostras tratadas em relação a amostra bruta. A maior eficiência de remoção foi no tempo de 120 minutos (98,62%, 17 UNT), quando comparado às amostras sem CaCl₂. Valor semelhante também foi identificado na amostra com 90 minutos de tratamento (16 UNT), onde foi observada a maior

remoção de turbidez. Além disso, todas as amostras com adição de CaCl_2 estão de acordo com os limites estabelecidos na legislação quando se refere a turbidez, exceto o efluente bruto (41 UNT), se considerado o lançamento em águas de Classe I onde o máximo permitido é 40 UNT.

Por fim, vale ressaltar que a remoção da turbidez nas amostras com CaCl_2 foram aumentando no decorrer do tempo. Isso indica que há a remoção por precipitação dos compostos que causam a turbidez, como moléculas orgânicas de cadeia longa de ácidos e/ou compostos inorgânicos, como íons fluoretos, oxalatos que também são diminuídos em solução devido a precipitação através dos íons de cálcio, e assim, conseqüentemente, acabam clarificando a amostra.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Na produção de biodiesel altos volumes de efluentes são gerados diariamente, principalmente durante os processos de preparo da matéria-prima. Portanto, as indústrias necessitam de um tratamento adequado para realizar a destinação final dos mesmos. Nesse sentido, o processo de ozonólise foi investigado de acordo com os objetivos propostos para a aplicação de um POA ao tratamento do efluente da degomagem enzimática do óleo de soja.

Dessa forma, a ozonização direta apresentou o maior nível de redução da toxicidade e redução de compostos característicos do efluente em pH inicial bruto (pH 5,86), especialmente no tempo de tratamento de 15 minutos com a concentração de ozônio selecionada de 65 mg L⁻¹. O aumento da toxicidade ao longo do tempo de reação pode estar atribuído aos subprodutos tóxicos gerados e/ou a saturação de ozônio em solução.

Ainda, a redução da turbidez foi maior nesse tempo (15 minutos) quando comparado ao efluente bruto. No entanto, os experimentos com o pós-tratamento de CaCl₂ se mostraram mais eficientes na remoção dos compostos responsáveis pela turbidez do que o processo de ozonólise aplicado isoladamente.

Assim, o processo sugerido neste estudo apresenta-se como uma alternativa potencial para remoção dos compostos que possam causar efeitos tóxicos no bioindicador utilizado, especialmente após a adição de CaCl₂. Entretanto, vale ressaltar a importância da realização de outros testes de toxicidade com diferentes organismos, pois assim será possível visualizar os efeitos tóxicos do efluente bruto e tratado em diferentes níveis tróficos.

Por fim, como perspectivas para trabalhos futuros recomenda-se a investigação em uma maior faixa de pH e caracterização dos compostos presentes no efluente tratado em todos os tempos de processo. Ainda, sugere-se a avaliação da eficiência de tratamento por ozonização indireta e investigação de diferentes concentrações de ozônio, onde possa ser investigado a possibilidade de otimizar o processo e obter as melhores condições que viabilizem o tratamento, além do desenvolvimento de estudos que visem a caracterização físico-química deste efluente.

REFERÊNCIAS

AB RASID, N. S.; ZAINOL, M. M.; AMIN, N. A. S. 14 - Pretreatment of agroindustry waste by ozonolysis for synthesis of biorefinery products. In: KUMAR, R. P. et al. (Eds.). . **Refining Biomass Residues for Sustainable Energy and Bioproducts**. [s.l.] Academic Press, 2020. p. 303–336.

ABDELLAH, M. H. et al. Efficient degumming of crude canola oil using ultrafiltration membranes and bio-derived solvents. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 59, p. 102274, 1 jan. 2020.

ABDULLAHI, B. M. et al. Effect of degumming on physicochemical properties of fatty acid ethyl esters obtained from *Acacia nilotica* seed oil. **Bioresource Technology Reports**, v. 14, p. 100678, 1 jun. 2021.

ABOMOHR, A. E.-F. et al. Potential of fat, oil and grease (FOG) for biodiesel production: A critical review on the recent progress and future perspectives. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 81, p. 100868, 1 nov. 2020.

ALGHAMDI, S. S. et al. Comparative phytochemical profiling of different soybean (*Glycine max* (L.) Merr) genotypes using GC–MS. **Saudi Journal of Biological Sciences**, v. 25, n. 1, p. 15–21, 1 jan. 2018.

ALICIEO, T. V. R. et al. Membrane ultrafiltration of crude soybean oil. **Desalination**, v. 148, n. 1, p. 99–102, 10 set. 2002.

ÁLVAREZ-ALARCÓN, N. et al. Zebrafish and *Artemia salina* in vivo evaluation of the recreational 25C-NBOMe drug demonstrates its high toxicity. **Toxicology Reports**, v. 8, p. 315–323, 1 jan. 2021.

ANDREOZZI, R. et al. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today**, v. 53, n. 1, p. 51–59, 15 out. 1999.

ANP. **Dados estatísticos**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/dados-estatisticos>>. Acesso em: 6 maio. 2021a.

ANP. **Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis**, 2020b. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/publicacoes/anuario-estatistico/5809-anuario-estatistico-2020>>

ANUAR, M. R.; ABDULLAH, A. Z. Challenges in biodiesel industry with regards to feedstock, environmental, social and sustainability issues: A critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 58, p. 208–223, 1 maio 2016.

ANWAR, F. et al. Variations of quality characteristics among oils of different soybean varieties. **Journal of King Saud University - Science**, v. 28, n. 4, p. 332–338, 1 out. 2016.

APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 22. ed. Washington. DC, 2005.

ARAGÃO, F. B. et al. Toxicogenetic of tebuconazole based fungicide through *Lactuca sativa* bioassays. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 213, p. 111985, 15 abr. 2021.

ASADI DOKHT LISH, R. et al. On how environmental and experimental conditions affect the results of aquatic nanotoxicology on brine shrimp (*Artemia salina*): A case of silver nanoparticles toxicity. **Environmental Pollution**, v. 255, p. 113358, 1 dez. 2019.

ASGARI, E. et al. Degradation of ciprofloxacin by photocatalytic ozonation process under irradiation with UVA: Comparative study, performance and mechanism. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 147, p. 356–366, 1 mar. 2021.

AZBAR, N.; YONAR, T. Comparative evaluation of a laboratory and full-scale treatment alternatives for the vegetable oil refining industry wastewater (VORW). **Process Biochemistry**, v. 39, n. 7, p. 869–875, 31 mar. 2004.

BADAN RIBEIRO, A. P. et al. The optimisation of soybean oil degumming on a pilot plant scale using a ceramic membrane. **Journal of Food Engineering**, v. 87, n. 4, p. 514–521, 1 ago. 2008.

BARREIROS, T. et al. Impact of biodiesel production on a soybean biorefinery. **Renewable Energy**, v. 159, p. 1066–1083, 1 out. 2020.

BORBA, F. H. et al. Pollutant removal and acute toxicity assessment (*Artemia salina*) of landfill leachate treated by photo-Fenton process mediated by oxalic acid. **Journal of Water Process Engineering**, v. 28, p. 159–168, 1 abr. 2019.

BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução ANP N° 831, de 08 de outubro de 2020. Altera o percentual de mistura obrigatória do biodiesel ao diesel A, no período entre os dias 1° de novembro e 31 de dezembro de 2020. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF 2020.

BRASIL. Conselho Nacional de Política Energética. Resolução N° 16, de 08 de novembro de 2018. Dispõe sobre a evolução da adição obrigatória de biodiesel ao óleo diesel vendido ao consumidor final, em qualquer parte do território nacional. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF 2018.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução N° 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução n° 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF 2011.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução N° 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF 2005.

BUFFLE, M.-O. et al. Ozonation and Advanced Oxidation of Wastewater: Effect of O₃ Dose, pH, DOM and HO•-Scavengers on Ozone Decomposition and HO• Generation. **Ozone: Science & Engineering**, v. 28, n. 4, p. 247–259, 1 ago. 2006.

- CANLE, M.; FERNÁNDEZ PÉREZ, M. I.; SANTABALLA, J. A. Photocatalyzed degradation/abatement of endocrine disruptors. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, 6 Photocatalysis 2017. v. 6, p. 101–138, 1 ago. 2017.
- CARLOS-HERNANDEZ, S.; DIAZ-JIMENEZ, L. Analysis of input current profiles in an electroflocculation process for industrial wastewater treatment. **IFAC-PapersOnLine**, 2nd IFAC Conference on Modelling, Identification and Control of Nonlinear Systems MICNON 2018. v. 51, n. 13, p. 37–42, 1 jan. 2018.
- CESARINI, S. et al. Moving towards a Competitive Fully Enzymatic Biodiesel Process. **Sustainability**, v. 7, n. 6, p. 7884–7903, jun. 2015.
- CHAVALPARIT, O.; ONGWANDEE, M. Optimizing electrocoagulation process for the treatment of biodiesel wastewater using response surface methodology. **Journal of Environmental Sciences**, v. 21, n. 11, p. 1491–1496, 1 jan. 2009.
- CHEN, C. et al. Advanced ozone treatment of heavy oil refining wastewater by activated carbon supported iron oxide. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 5, p. 2782–2791, 25 set. 2014.
- CHEN, H.; WANG, J. Degradation and mineralization of ofloxacin by ozonation and peroxone (O₃/H₂O₂) process. **Chemosphere**, v. 269, p. 128775, 1 abr. 2021.
- CHOZHAVENDHAN, S. et al. A review on influencing parameters of biodiesel production and purification processes. **Current Research in Green and Sustainable Chemistry**, v. 1–2, p. 1–6, 1 fev. 2020.
- CLEMENTE, T. E.; CAHOON, E. B. Soybean Oil: Genetic Approaches for Modification of Functionality and Total Content. **Plant Physiology**, v. 151, n. 3, p. 1030–1040, nov. 2009.
- COHA, M. et al. Advanced oxidation processes in the removal of organic substances from produced water: Potential, configurations, and research needs. **Chemical Engineering Journal**, v. 414, p. 128668, 15 jun. 2021.
- CORDEIRO, R. B. et al. Purificação e reutilização de águas residuárias da produção de biodiesel por meio da eletrofloculação. **Revista Brasileira de Gestão Ambiental e Sustentabilidade**, v. 2, n. 2, p. 51–58, 30 jun. 2015.
- COSTA, N. M. et al. Enhanced treatment of a biodiesel effluent using ferrioxalate in a photo-Fenton process based on the use of solar radiation. **Fuel**, v. 221, p. 110–115, 1 jun. 2018.
- DA SILVA BRITO, G. F. et al. Evaluation of advanced oxidative processes in biodiesel wastewater treatment. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 375, p. 85–90, 15 abr. 2019.
- DAUD, N. M. et al. Production of biodiesel and its wastewater treatment technologies: A review. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 94, p. 487–508, 1 mar. 2015.
- DE MEDEIROS, E. F. et al. Production of biodiesel using oil obtained from fish processing residue by conventional methods assisted by ultrasonic waves: Heating and stirring. **Renewable Energy**, v. 143, p. 1357–1365, 1 dez. 2019.

DE MORAIS COUTINHO, C. et al. State of art of the application of membrane technology to vegetable oils: A review. **Food Research International**, v. 42, n. 5, p. 536–550, 1 jun. 2009.

DE PAULI, A. R. et al. Integrated two-phase purification procedure for abatement of pollutants from sanitary landfill leachates. **Chemical Engineering Journal**, v. 334, p. 19–29, 15 fev. 2018.

DE SOUZA, S. M. DE A. G. U.; BONILLA, K. A. S.; DE SOUZA, A. A. U. Removal of COD and color from hydrolyzed textile azo dye by combined ozonation and biological treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 179, n. 1, p. 35–42, 15 jul. 2010.

DHANKE, P.; WAGH, S. Treatment of vegetable oil refinery wastewater with biodegradability index improvement. **Materials Today: Proceedings**, First International Conference on Recent Advances in Materials and Manufacturing 2019. v. 27, p. 181–187, 1 jan. 2020.

DIJKSTRA, A. J. Enzymatic degumming. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 112, n. 11, p. 1178–1189, 2010.

DOMINGUES, E. et al. Advanced oxidation processes perspective regarding swine wastewater treatment. **Science of The Total Environment**, v. 776, p. 145958, 1 jul. 2021.

EBI WEB TEAM. **tetracosan-1-ol (CHEBI:77413)**. Disponível em: <<https://www.ebi.ac.uk/chebi/searchId.do?chebiId=CHEBI:77413>>. Acesso em: 6 maio. 2021.

ECHA. **Tetracosanol - Classifications CL Inventory**. Disponível em: <<https://echa.europa.eu/pt/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/discli/details/77088>>. Acesso em: 6 maio. 2021a.

ECHA. **Tetracosanol - Registration Dossier**. Disponível em: <<https://echa.europa.eu/pt/registration-dossier/-/registered-dossier/2111/6/1>>. Acesso em: 6 maio. 2021b.

ELENA, C. et al. B. cereus phospholipase C engineering for efficient degumming of vegetable oil. **Process Biochemistry**, v. 54, p. 67–72, 1 mar. 2017.

EPA. **CompTox Chemicals Dashboard - 1-Tetracosanol 506-51-4 | DTXSID8027161**. Disponível em: <<https://comptox.epa.gov/dashboard/dsstoxdb/results?search=DTXSID8027161#details>>. Acesso em: 6 maio. 2021a.

EPA. **Hexanodioato de dioctilo 123-79-5 | DTXSID2021606**. Disponível em: <<https://comptox.epa.gov/dashboard/dsstoxdb/results?search=DTXSID2021606#chemical-functional-use>>. Acesso em: 6 maio. 2021b.

EPA. **1-octacosanol 557-61-9 | DTXSID1025803**. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/68406>>. Acesso em: 6 maio. 2021c.

FELDER, J. D.; ADAMS, W. J.; SAEGER, V. W. Assessment of the safety of dioctyl adipate in freshwater environments. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 5, n. 8, p. 777–784, 1986.

FRÉ, N. C. D. Obtenção de Ácidos Graxos a Partir da Acidulação de Borra de Neutralização de Óleo de Soja. p. 112, 2009.

GABER, M. A. F. M. et al. Improvement of the Canola Oil Degumming Process by Applying a Megasonic Treatment. **Industrial Crops and Products**, v. 158, p. 112992, 15 dez. 2020.

GAMBARDELLA, C. et al. Effect of silver nanoparticles on marine organisms belonging to different trophic levels. **Marine Environmental Research**, Particles in the Oceans: Implication for a safe marine environment. v. 111, p. 41–49, 1 out. 2015.

GAUTAM, P.; KUMAR, S.; LOKHANDWALA, S. Advanced oxidation processes for treatment of leachate from hazardous waste landfill: A critical review. **Journal of Cleaner Production**, v. 237, p. 117639, 10 nov. 2019.

GENGEC, E. Treatment of highly toxic cardboard plant wastewater by a combination of electrocoagulation and electrooxidation processes. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 145, p. 184–192, 1 nov. 2017.

GHANBARI, F. et al. Efficient treatment for landfill leachate through sequential electrocoagulation, electrooxidation and PMS/UV/CuFe₂O₄ process. **Separation and Purification Technology**, v. 242, p. 116828, 1 jul. 2020.

GHOSH, P.; THAKUR, I. S.; KAUSHIK, A. Bioassays for toxicological risk assessment of landfill leachate: A review. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 141, p. 259–270, 1 jul. 2017.

GHUGE, S. P.; SAROHA, A. K. Catalytic ozonation for the treatment of synthetic and industrial effluents - Application of mesoporous materials: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 211, p. 83–102, 1 abr. 2018.

GOFFERJÉ, G. et al. Enzymatic Degumming of Crude Jatropha Oil: Evaluation of Impact Factors on the Removal of Phospholipids. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 91, n. 12, p. 2135–2141, dez. 2014.

GONÇALVES, B. R.; MACHADO, A. E. H.; TROVÓ, A. G. Treatment of a biodiesel effluent by coupling coagulation-flocculation, membrane filtration and Fenton reactions. **Journal of Cleaner Production**, v. 142, p. 1918–1921, 20 jan. 2017.

GONÇALVES, L. DE O. **Tratamento de efluentes da produção de biodiesel pela combinação de processos biológicos e oxidativos avançados**. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos)—Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 8 abr. 2015.

GOTTSCHALK, C.; LIBRA, J. A.; SAUPE, A. **Ozonation of Water and Waste Water: A Practical Guide to Understanding Ozone and its Applications**. [s.l.] John Wiley & Sons, 2009.

GUNSTONE, F. **Vegetable Oils in Food Technology: Composition, Properties and Uses**. [s.l.] John Wiley & Sons, 2011.

GURTUBAY, L. et al. Viability study on two treatments for an industrial effluent containing sulphide and fluoride. **Chemical Engineering Journal**, v. 162, n. 1, p. 91–96, 1 ago. 2010.

HAMILTON, M. A.; RUSSO, R. C.; THURSTON, R. V. Trimmed Spearman-Kärber method for estimating median lethal concentrations in bioassays. *Environmental Science & Technology*, v. 12, n. 4, p. 417-417, 1978.

HATAMI, B. et al. Recovery of intermittent cycle extended aeration system sludge through conversion into biodiesel by in-situ transesterification. **Renewable Energy**, v. 163, p. 56–65, 1 jan. 2021.

HE, F.-J.; CHEN, J.-Q. Consumption of soybean, soy foods, soy isoflavones and breast cancer incidence: Differences between Chinese women and women in Western countries and possible mechanisms. **Food Science and Human Wellness**, v. 2, n. 3, p. 146–161, 1 set. 2013.

HUNG, H.-M.; KATRIB, Y.; MARTIN, S. T. Products and Mechanisms of the Reaction of Oleic Acid with Ozone and Nitrate Radical. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 109, n. 20, p. 4517–4530, 1 maio 2005.

JAMBULINGAM, R.; SHALMA, M.; SHANKAR, V. Biodiesel production using lipase immobilised functionalized magnetic nanocatalyst from oleaginous fungal lipid. **Journal of Cleaner Production**, v. 215, p. 245–258, 1 abr. 2019.

JIA, Z.-Q. et al. Acute toxicity, bioconcentration, elimination, action mode and detoxification metabolism of broflanilide in zebrafish, *Danio rerio*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 394, p. 122521, 15 jul. 2020.

JIANG, F. et al. Degumming of vegetable oils by a novel phospholipase B from *Pseudomonas fluorescens* BIT-18. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 17, p. 8052–8056, 1 set. 2011.

JIMÉNEZ, S. et al. Integrated processes for produced water polishing: Enhanced flotation/sedimentation combined with advanced oxidation processes. **Chemosphere**, v. 168, p. 309–317, 1 fev. 2017.

KALU-UKA, G. M. et al. Prospects for biodiesel production from *Macrotermes nigeriensis*: Process optimization and characterization of biodiesel properties. **Biomass and Bioenergy**, v. 146, p. 105980, 1 mar. 2021.

KHOUNI, I. et al. Efficiency of a coagulation/flocculation–membrane filtration hybrid process for the treatment of vegetable oil refinery wastewater for safe reuse and recovery. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 135, p. 323–341, 1 mar. 2020.

KINNEY, A. J.; CLEMENTE, T. E. Modifying soybean oil for enhanced performance in biodiesel blends. **Fuel Processing Technology**, Biodiesel Processing and Production. v. 86, n. 10, p. 1137–1147, 25 jun. 2005.

KORPE, S.; RAO, P. V. Application of advanced oxidation processes and cavitation techniques for treatment of tannery wastewater—A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 3, p. 105234, 1 jun. 2021.

KUMAR, V. et al. Influence of growing environment on the biochemical composition and physical characteristics of soybean seed. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 19, n. 2, p. 188–195, 1 mar. 2006.

KUMAR, V.; SINGH, K.; SHAH, M. P. 1 - Advanced oxidation processes for complex wastewater treatment. In: SHAH, M. P. (Ed.). **Advanced Oxidation Processes for Effluent Treatment Plants**. [s.l.] Elsevier, 2021. p. 1–31.

KUMJADPAI, S. et al. Management of fatty acid methyl ester (fame) wastewater by a combined two stage chemical recovery and coagulation process. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 89, n. 2, p. 369–376, 2011.

LANDUCCI, G. et al. Hazard assessment of edible oil refining: Formation of flammable mixtures in storage tanks. **Journal of Food Engineering**, v. 105, n. 1, p. 105–111, 1 jul. 2011.

LANGLAIS, B.; RECKHOW, D. A.; BRINK, D. R. **Ozone in Water Treatment: Application and Engineering**. [s.l.] Routledge, 2019.

LEDEZMA ESTRADA, A.; LI, Y.-Y.; WANG, A. Biodegradability enhancement of wastewater containing cefalexin by means of the electro-Fenton oxidation process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 227–228, p. 41–48, 15 ago. 2012.

LIBRALATO, G. The case of Artemia spp. in nanoecotoxicology. **Marine Environmental Research**, v. 101, p. 38–43, 1 out. 2014.

LIN, L.; RHEE, K. C.; KOSEOGLU, S. S. Bench-scale membrane degumming of crude vegetable oil: Process optimization. **Journal of Membrane Science**, v. 134, n. 1, p. 101–108, 15 out. 1997.

LIU, X. et al. Recent progress on biodiesel production from municipal sewage sludge. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 135, p. 110260, 1 jan. 2021.

LU, J. et al. Efficient removal of Tetracycline-Cu complexes from water by electrocoagulation technology. **Journal of Cleaner Production**, v. 289, p. 125729, 20 mar. 2021.

LUGO-MÉNDEZ, H. et al. Synthesis of biodiesel from coconut oil and characterization of its blends. **Fuel**, v. 295, p. 120595, 1 jul. 2021.

MA, D. et al. Critical review of advanced oxidation processes in organic wastewater treatment. **Chemosphere**, v. 275, p. 130104, 1 jul. 2021.

MA, Z. et al. Submerged Membrane Bioreactor for Vegetable Oil Wastewater Treatment. **Chemical Engineering & Technology**, v. 38, n. 1, p. 101–109, 2015.

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

MALDONADO, M. I. et al. Partial degradation of five pesticides and an industrial pollutant by ozonation in a pilot-plant scale reactor. **Journal of Hazardous Materials**, v. 138, n. 2, p. 363–369, 16 nov. 2006.

MALIK, S. N. et al. Hybrid ozonation process for industrial wastewater treatment: Principles and applications: A review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 35, p. 101193, 1 jun. 2020.

MANASFI, T. Chapter Four - Ozonation in drinking water treatment: an overview of general and practical aspects, mechanisms, kinetics, and byproduct formation. In: MANASFI, T.; BOUDENNE, J.-L. (Eds.). . **Comprehensive Analytical Chemistry**. Analysis and Formation of Disinfection Byproducts in Drinking Water. [s.l.] Elsevier, 2021. v. 92p. 85–111.

MANDARINO, J. M. G.; HIRAKURI, M. H.; ROESSING, A. C. Tecnologia para produção do óleo de soja: descrição das etapas, equipamentos, produtos e subprodutos. p. 43, 2015.

MARTÍNEZ, S. B.; PÉREZ-PARRA, J.; SUAY, R. Use of Ozone in Wastewater Treatment to Produce Water Suitable for Irrigation. **Water Resources Management**, v. 25, n. 9, p. 2109–2124, 1 jul. 2011.

MENESES, J. M. DE et al. Tratamento do efluente do biodiesel utilizando a eletrocoagulação/flotação: investigação dos parâmetros operacionais. **Química Nova**, v. 35, n. 2, p. 235–240, 2012.

MEYER, B. N. et al. Brine Shrimp: A Convenient General Bioassay for Active Plant Constituents. **Planta Medica**, v. 45, n. 05, p. 31–34, maio 1982.

MIKLOS, D. B. et al. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. **Water Research**, v. 139, p. 118–131, 1 ago. 2018.

MILAZZO, M. F. et al. Sustainable soy biodiesel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 806–852, 1 nov. 2013.

MOHIDDIN, M. N. B. et al. Evaluation on feedstock, technologies, catalyst and reactor for sustainable biodiesel production: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 26 mar. 2021.

MORALES, G. C. **Ensayos Toxicológicos Y Métodos de Evaluación de Calidad de Aguas**. [s.l.] IDRC, 2004.

MORE, N. S.; GOGATE, P. R. Ultrasound assisted enzymatic degumming of crude soybean oil. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 42, p. 805–813, 1 abr. 2018.

MOZAFFARIKHAH, K. et al. Membrane treatment of biodiesel wash-water: A sustainable solution for water recycling in biodiesel production process. **Journal of Water Process Engineering**, v. 19, p. 331–337, 1 out. 2017.

MUNIYASAMY, A. et al. Process development for the degradation of textile azo dyes (mono-, di-, poly-) by advanced oxidation process - Ozonation: Experimental & partial derivative modelling approach. **Journal of Environmental Management**, v. 265, p. 110397, 1 jul. 2020.

NASER, J. et al. Regeneration of spent bleaching earth and conversion of recovered oil to biodiesel. **Waste Management**, v. 126, p. 258–265, 1 maio 2021.

NGAMLERDPOKIN, K. et al. Remediation of biodiesel wastewater by chemical- and electro-coagulation: A comparative study. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 10, p. 2454–2460, 1 out. 2011.

NIKOLAEVA, T. et al. Impact of water degumming and enzymatic degumming on gum mesostructure formation in crude soybean oil. **Food Chemistry**, v. 311, p. 126017, 1 maio 2020.

ORMAD, M. P. et al. Pesticides removal in the process of drinking water production. **Chemosphere**, v. 71, n. 1, p. 97–106, 1 mar. 2008.

ORSAVOVA, J. et al. Fatty Acids Composition of Vegetable Oils and Its Contribution to Dietary Energy Intake and Dependence of Cardiovascular Mortality on Dietary Intake of Fatty Acids. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 16, n. 6, p. 12871–12890, jun. 2015.

PAGLIERO, C. et al. Fouling of polymeric membranes during degumming of crude sunflower and soybean oil. **Journal of Food Engineering**, v. 78, n. 1, p. 194–197, 1 jan. 2007.

PANDEY, R. A. et al. Treatment and reuse of wastes of a vegetable oil refinery. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 37, n. 2, p. 101–117, 1 jan. 2003.

PATIÑO, K. V.; ARROYAVE, S. M.; MARÍN, J. M. Oxidación Electroquímica y Ozonización Aplicadas al Tratamiento de Aguas de Lavado de la Producción de Biodiesel. **Información tecnológica**, v. 23, n. 2, p. 41–52, 2012.

PELLENZ, L. et al. Landfill leachate treatment by a boron-doped diamond-based photo-electro-Fenton system integrated with biological oxidation: A toxicity, genotoxicity and by products assessment. **Journal of Environmental Management**, v. 264, p. 110473, 15 jun. 2020.

PETRIE, B.; BARDEN, R.; KASPRZYK-HORDERN, B. A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring. **Water Research**, Occurrence, fate, removal and assessment of emerging contaminants in water in the water cycle (from wastewater to drinking water). v. 72, p. 3–27, 1 abr. 2015.

PUBCHEM. **1-Octacosanol**. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/68406>>. Acesso em: 6 maio. 2021.

QIAO, N. et al. Soybean oil refinery effluent treatment and its utilization for bacterial cellulose production by *Gluconacetobacter xylinus*. **Food Hydrocolloids**, v. 97, p. 105185, 1 dez. 2019.

QU, Y. et al. Enzymatic degumming of soybean oil with magnetic immobilized phospholipase A2. **LWT**, v. 73, p. 290–295, 1 nov. 2016.

QUEK, S.Y.; CHU, B.S.; BAHARIN, B.S.. Commercial extraction of vitamin E from food sources. PREEDY, V.R.; WATSON, R.R.. **The Encyclopedia of Vitamin E**, Cromwell Press, Trowbridge, UK (2007), pp. 140 – 152.

RADHA, K. V.; SIRISHA, K. Chapter 11 - Electrochemical Oxidation Processes. In: AMETA, S. C.; AMETA, R. (Eds.). **Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment**. [s.l.] Academic Press, 2018. p. 359–373.

- RAJKUMAR, K.; MUTHUKUMAR, M.; SIVAKUMAR, R. Novel approach for the treatment and recycle of wastewater from soya edible oil refinery industry—An economic perspective. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 54, n. 10, p. 752–758, 1 ago. 2010.
- RAMÍREZ, X. M. V. et al. Wastewater treatment from biodiesel production via a coupled photo-Fenton–aerobic sequential batch reactor (SBR) system. **Water Science and Technology**, v. 66, n. 4, p. 824–830, 1 ago. 2012.
- RAMOS, M. J. et al. Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 1, p. 261–268, 1 jan. 2009.
- RAMOS, T. C. P. M. et al. Eugenol and TBHQ antioxidant actions in commercial biodiesel obtained by soybean oil and animal fat. **Fuel**, v. 286, p. 119374, 15 fev. 2021.
- RAVASI, P. et al. High-level production of Bacillus cereus phospholipase C in Corynebacterium glutamicum. **Journal of Biotechnology**, v. 216, p. 142–148, 20 dez. 2015.
- REKHATE, C. V.; SRIVASTAVA, J. K. Recent advances in ozone-based advanced oxidation processes for treatment of wastewater- A review. **Chemical Engineering Journal Advances**, v. 3, p. 100031, 15 nov. 2020.
- REZANIA, S. et al. Conversion of waste frying oil into biodiesel using recoverable nanocatalyst based on magnetic graphene oxide supported ternary mixed metal oxide nanoparticles. **Bioresource Technology**, v. 323, p. 124561, 1 mar. 2021.
- RIAL, R. C. et al. Evaluation of oxidative stability of soybean methyl biodiesel using extract of cagaite leaves (*Eugenia dysenterica* DC.) as additive. **Renewable Energy**, v. 152, p. 1079–1085, 1 jun. 2020.
- RIO GRANDE DO SUL. Conselho Estadual do Meio ambiente (CONSEMA). Resolução nº 355, de 13 de julho de 2017. Dispõe sobre os critérios e padrões de emissão de efluentes líquidos para as fontes geradoras que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul. **Diário Oficial [do] Estado do Rio Grande do Sul**, Porto Alegre, 2017.
- RUSTAN, A. C.; DREVON, C. A. Fatty Acids: Structures and Properties. In: **eLS**. [s.l.] American Cancer Society, 2001.
- SALEH, I. A.; ZOUARI, N.; AL-GHOUTI, M. A. Removal of pesticides from water and wastewater: Chemical, physical and biological treatment approaches. **Environmental Technology & Innovation**, v. 19, p. 101026, 1 ago. 2020.
- SANTORI, G. et al. A review analyzing the industrial biodiesel production practice starting from vegetable oil refining. **Applied Energy**, v. 92, p. 109–132, 1 abr. 2012.
- SEIBERT, D. et al. Two-stage integrated system photo-electro-Fenton and biological oxidation process assessment of sanitary landfill leachate treatment: An intermediate products study. **Chemical Engineering Journal**, v. 372, p. 471–482, 15 set. 2019.
- SEIBERT, D. et al. Occurrence, statutory guideline values and removal of contaminants of emerging concern by Electrochemical Advanced Oxidation Processes: A review. **Science of The Total Environment**, v. 748, p. 141527, 15 dez. 2020.

- SELVINSIMPSON, S. et al. Photocatalytic activity of SnO₂/Fe₃O₄ nanocomposites and the toxicity assessment of *Vigna radiata*, *Artemia salina* and *Danio rerio* in the photodegraded solution. **Environmental Research**, v. 195, p. 110787, 1 abr. 2021.
- SEVIMLI, M. F.; SARIKAYA, H. Z. Ozone treatment of textile effluents and dyes: effect of applied ozone dose, pH and dye concentration. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 77, n. 7, p. 842–850, 2002.
- SHARMA, S.; SIMSEK, H. Treatment of canola-oil refinery effluent using electrochemical methods: A comparison between combined electrocoagulation + electrooxidation and electrochemical peroxidation methods. **Chemosphere**, v. 221, p. 630–639, 1 abr. 2019.
- SHER, F. et al. Implications of advanced wastewater treatment: Electrocoagulation and electroflocculation of effluent discharged from a wastewater treatment plant. **Journal of Water Process Engineering**, v. 33, p. 101101, 1 fev. 2020.
- SOUSA, L. G. D. **Aprimoramento do processo de geração de ozônio conduzido a partir da eletrólise da água pura**. Dissertação (Mestrado em Química)—MG: Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri - UFVJM, 2013.
- SRIDHAR, S.; KALE, A.; KHAN, A. A. Reverse osmosis of edible vegetable oil industry effluent. **Journal of Membrane Science**, v. 205, n. 1, p. 83–90, 1 ago. 2002.
- STAEHELIN, JOHANNES.; HOIGNE, JUERG. Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions. **Environmental Science & Technology**, v. 19, n. 12, p. 1206–1213, dez. 1985.
- SWARNKUMAR REDDY; OSBORNE, W. J. Heavy metal determination and aquatic toxicity evaluation of textile dyes and effluents using *Artemia salina*. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 25, p. 101574, 1 maio 2020.
- SYAFI UDDIN, A. et al. The current scenario and challenges of biodiesel production in Asian countries: A review. **Bioresource Technology Reports**, v. 12, p. 100608, 1 dez. 2020.
- TALAEKHOZANI, A. et al. Combination of TiO₂ microreactor and electroflotation for organic pollutant removal from textile dyeing industry wastewater. **Alexandria Engineering Journal**, v. 59, n. 2, p. 549–563, 1 abr. 2020.
- TAYLOR, J. C.; RAPPORT, L.; LOCKWOOD, G. B. Octacosanol in human health. **Nutrition**, v. 19, n. 2, p. 192–195, 1 fev. 2003.
- TEZCAN UN, U.; KOPARAL, A. S.; BAKIR OGUTVEREN, U. Electrocoagulation of vegetable oil refinery wastewater using aluminum electrodes. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 1, p. 428–433, 1 jan. 2009.
- TORRES, N. H. et al. TREATMENT OF WASTEWATER FROM BIODIESEL GENERATION AND ITS TOXICITY EVALUATION BY *Raphidocelis subcapitata*. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 35, n. 2, p. 563–574, jun. 2018.
- USEPA. Endocrine Disruptor Screening Program, Universe of Chemicals for Potential Endocrine Disruptor Screening and Testing. 2012.

VELJKOVIĆ, V. B.; STAMENKOVIĆ, O. S.; TASIĆ, M. B. The wastewater treatment in the biodiesel production with alkali-catalyzed transesterification. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 32, p. 40–60, 1 abr. 2014.

VIEIRA, B.; NADALETI, W. C.; SARTO, E. The effect of the addition of castor oil to residual soybean oil to obtain biodiesel in Brazil: Energy matrix diversification. **Renewable Energy**, v. 165, p. 657–667, 1 mar. 2021.

WANG, J. et al. Combined ozonation and aquatic macrophyte (*Vallisneria natans*) treatment of piggery effluent: Water matrix and antioxidant responses. **Ecological Engineering**, v. 102, p. 39–45, 1 maio 2017.

WANG, L. K. et al. Chemical Precipitation. In: WANG, L. K.; HUNG, Y.-T.; SHAMMAS, N. K. (Eds.). . **Physicochemical Treatment Processes**. Handbook of Environmental Engineering. Totowa, NJ: Humana Press, 2005. p. 141–197.

WANG, T. et al. Protective effects of octacosanol on 6-hydroxydopamine-induced Parkinsonism in rats via regulation of ProNGF and NGF signaling. **Acta Pharmacologica Sinica**, v. 31, n. 7, p. 765–774, jul. 2010.

WIBISONO, Y.; NUGROHO, W. A.; CHUNG, T.-W. Dry Degumming of Corn-oil for Biodiesel Using a Tubular Ceramic Membrane. **Procedia Chemistry**, International Conference and Workshop on Chemical Engineering UNPAR 2013 (ICCE UNPAR 2013). v. 9, p. 210–219, 1 jan. 2014.

WU, J. J.; MURUGANANDHAM, M.; CHEN, S. H. Degradation of DMSO by ozone-based advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 149, n. 1, p. 218–225, 1 out. 2007.

XIANG, M. et al. High-level expression and characterization of a novel phospholipase C from *Thielavia terrestris* suitable for oil degumming. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 156, p. 740–748, 1 ago. 2020.

XU, J. et al. Bioassay: A useful tool for evaluating reclaimed water safety. **Journal of Environmental Sciences**, v. 88, p. 165–176, 1 fev. 2020.

YANG, B.; WANG, Y.-H.; YANG, J.-G. Optimization of enzymatic degumming process for rapeseed oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 83, n. 7, p. 653–658, 2006.

YAO, Y. et al. Silicon dioxide as an efficient adsorbent in the degumming of rapeseed oil. **Journal of Cleaner Production**, v. 268, p. 122344, 20 set. 2020.

YAVUZ, Y.; ÖGÜTVEREN, Ü. B. Treatment of industrial estate wastewater by the application of electrocoagulation process using iron electrodes. **Journal of Environmental Management**, v. 207, p. 151–158, 1 fev. 2018.

YU, D. et al. Refined soybean oil wastewater treatment and its utilization for lipid production by the oleaginous yeast *Trichosporon fermentans*. **Biotechnology for Biofuels**, v. 11, n. 1, p. 299, 1 nov. 2018.

ZAHARDIS, J.; PETRUCCI, G. A. The oleic acid-ozone heterogeneous reaction system: products, kinetics, secondary chemistry, and atmospheric implications of a model system ? a review. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 7, n. 5, p. 1237–1274, fev. 2007.

ZENG, G. et al. Fluorine removal and calcium fluoride recovery from rare-earth smelting wastewater using fluidized bed crystallization process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 373, p. 313–320, 5 jul. 2019.

ZHANG, M. et al. A quick method for routine analysis of C18 trans fatty acids in non-hydrogenated edible vegetable oils by gas chromatography–mass spectrometry. **Food Control**, v. 57, p. 293–301, 1 nov. 2015.

ZHU, G. et al. Profiling free fatty acids in edible oils via magnetic dispersive extraction and comprehensive two-dimensional gas chromatography-mass spectrometry. **Food Chemistry**, v. 297, p. 124998, 1 nov. 2019.

ZORZO, C. F. et al. Oxidative degradation and mineralization of the endocrine disrupting chemical bisphenol-A by an eco-friendly system based on UV-solar/H₂O₂ with reduction of genotoxicity and cytotoxicity levels. **Science of The Total Environment**, v. 770, p. 145296, 20 maio 2021.