



UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL
CAMPUS CERRO LARGO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AMBIENTE E TECNOLOGIAS
SUSTENTÁVEIS

CLÁUDIA LUISA HAHN

NOVA ESTRATÉGIA HÍBRIDA DO PROCESSO FOTO-FERED-FENTON
ASSISTIDO POR O₃ PARA A DEGRADAÇÃO DE ÁGUAS RESIDUAIS DO PRÉ-
TRATAMENTO DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

CERRO LARGO
2022

CLÁUDIA LUISA HAHN

**NOVA ESTRATÉGIA HÍBRIDA DO PROCESSO FOTO-FERED-FENTON
ASSISTIDO POR O₃ PARA A DEGRADAÇÃO DE ÁGUAS RESIDUAIS DO PRÉ-
TRATAMENTO DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

Dissertação de Mestrado, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ambiente e Tecnologias Sustentáveis da Universidade Federal da Fronteira Sul, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ambiente e Tecnologias Sustentáveis.

Linha de Pesquisa: Desenvolvimento de Processos e Tecnologias

Orientador: Prof. Dr. Fernando Henrique Borba
Coorientador: Prof. Dr. Ildemar Mayer

CERRO LARGO

2022

Bibliotecas da Universidade Federal da Fronteira Sul - UFFS

Hahn, Cláudia Luisa

NOVA ESTRATÉGIA HÍBRIDA DO PROCESSO FOTO-FERED-FENTON ASSISTIDO POR O₃ PARA A DEGRADAÇÃO DE ÁGUAS RESIDUAIS DO PRÉ-TRATAMENTO DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL / Cláudia Luisa Hahn. -- 2022.

122 f.:il.

Orientador: Dr Fernando Henrique Borba

Co-orientador: Dr Ildemar Mayer

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal da Fronteira Sul, Programa de Pós-Graduação em Ambiente e Tecnologias Sustentáveis, Cerro Largo, RS, 2022.

1. Lisogoma - Efluente da produção de biodiesel. 2. Processos Oxidativos Avançados. 3. Processo baseado em ozonização. 4. Sistemas combinados e Híbridos. 5. Contaminantes orgânicos. I. Borba, Fernando Henrique, orient. II. Mayer, Ildemar, co-orient. III. Universidade Federal da Fronteira Sul. IV. Título.

CLÁUDIA LUISA HAHN

**NOVA ESTRATÉGIA HÍBRIDA DO PROCESSO FOTO-FERED-FENTON
ASSISTIDO POR O₃ PARA A DEGRADAÇÃO DE ÁGUAS RESIDUAIS DO PRÉ-
TRATAMENTO DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

Dissertação de Mestrado, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ambiente e Tecnologias Sustentáveis da Universidade Federal da Fronteira Sul, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ambiente e Tecnologias Sustentáveis.

Área de concentração: Monitoramento, Controle e Gestão Ambiental

Linha de Pesquisa: Desenvolvimento de Processos e Tecnologias

Orientador: Prof. Dr. Fernando Henrique Borba

Coorientador: Prof. Dr. Ildemar Mayer

Esta dissertação foi defendida e aprovada pela banca em: 03 / 08 / 2022

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Fernando Henrique Borba



Prof. Dr. Salatiel Wohlmuth da Silva



Profª. Dr. Liziara da Costa Cabrera

Dedico este trabalho à minha família,
em especial a minha irmã e meu
noivo, que sempre me incentivaram e
apoiaram na busca por meus sonhos.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente sou grata a Deus, pela vida, pela oportunidade de vivenciar momentos como este, por ter me dado saúde e força para superar momentos de dificuldades.

Aos meus pais, Rejane Lúcia Pies e Hélio Luis Hahn pelo incentivo e por permanecerem ao meu lado. Também, agradeço imensamente toda ajuda, força, apoio, palavras motivacionais e de carinho da minha querida irmã Andreia Elisa Hahn. Não esquecendo também do meu noivo, Elton Junior dos Santos Garcia, que não mediu esforços para me ajudar sempre que necessário!

Ao meu orientador, Prof. Dr. Fernando Henrique Borba, pelos ensinamentos, oportunidade, dedicação, confiança, disponibilidade, compreensão e pelo auxílio em todos os momentos desta caminhada. Também agradeço ao Prof. Dr. Ildemar Mayer, meu coorientador, pelo conhecimento compartilhado, pela disponibilidade e ajuda durante este percurso.

Aos amigos e colegas de pesquisa, Camila Fernanda Zorzo, Daiana Seibert, Gustavo Kuhn Kreutz, Jonas Jean Inticher e Raíssa Engroff Guimarães pela dedicação, ajuda, disponibilidade e auxílio neste trabalho.

Aos Professores do Programa de Pós-Graduação em Ambiente e Tecnologias Sustentáveis da UFFS pela dedicação ao seu trabalho e pelo conhecimento compartilhado.

A equipe técnica dos laboratórios da UFFS pela atenção e auxílio.

A Universidade Federal da Fronteira Sul, sua direção, seus servidores, técnicos e docentes pela dedicação e auxílio prestados e pela oportunidade de realização do mestrado.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual do Oeste do Paraná - UNIOESTE pela disponibilidade da central analítica.

A todos que de alguma forma torceram por mim, transmitindo-me força e confiança para alcançar meus objetivos.

RESUMO

O presente trabalho visa preencher uma lacuna científica no que diz respeito ao tratamento de efluentes provenientes do pré-tratamento enzimático da produção de biodiesel (WEPBP), bem como a identificação de contaminantes orgânicos presentes nesta complexa matriz. Diferentes estratégias de tratamento foram propostas para a remoção de Carbono Orgânico Total (COT) e Demanda Química de Oxigênio (DQO) da WEPBP. A interessante combinação de $O_3/H_2O_2/UV-VIS$ e processo de eletrocoagulação (EC) foi estudada em duas configurações, com o processo de EC aplicado antes de $O_3/H_2O_2/UV-VIS$ e vice-versa. Além disso, o sistema híbrido inovador baseado no processo Foto-Fere-Fenton com adição de O_3 (PEF-Fere- O_3) foi preliminarmente estudado para o tratamento WEPBP. O sistema híbrido proporcionou os melhores resultados para o tratamento WEPBP quando o reator foi operado em pH de 4,5, 65 mg $O_3 L^{-1}$ e 10.000 mg $H_2O_2 L^{-1}$, UV-Vis foi usado como fonte de irradiação e a intensidade de corrente de 3,0 A. As remoções de 45% de TOC e 68,7% de DQO foram alcançadas em 45 min. Ácido oleico, ácido linoleico e Diisooctil Ftalato (DIOP) foram os principais contaminantes orgânicos identificados no WEPBP conforme análise por Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massa (GC-MS). Ensaio de toxicidade aguda com o bioindicador *Artemia salina* foram realizados em amostras de WEPBP não tratadas e tratadas, indicando que o tratamento com PEF-Fere- O_3 diminuiu a quantidade de contaminantes presentes no WEPBP, bem como reduziu os níveis de toxicidade e aumentou o índice de biodegradabilidade, sugerindo seu grande potencial para o tratamento de efluentes industriais complexos.

Palavras-chave: Efluente da produção de biodiesel. Sistemas combinados e Híbridos. Oxidação eletroquímica. Processo baseado em ozonização. Contaminantes orgânicos.

ABSTRACT

The present work aims to fill a scientific gap regarding the treatment of wastewater from the enzymatic pretreatment of biodiesel production (WEPBP), as well as the identification of organic contaminants present in this complex matrix. Different treatment strategies were proposed for the removal of total organic carbon (TOC) and chemical oxygen demand (COD) from WEPBP. The interesting combination of $O_3/H_2O_2/UV-Vis$ and electrocoagulation (EC) process was studied in two setups, with the EC process applied prior to $O_3/H_2O_2/UV-Vis$ and vice versa. Further, the innovative hybrid system based on the photo-Fered-Fenton process with O_3 addition (PEF-Fere- O_3) was preliminarily studied for WEPBP treatment. The hybrid system provided the best results for the WEPBP treatment when the reactor was operated at pH of 4.5, 65 mg $O_3\ L^{-1}$ and 10000 mg $H_2O_2\ L^{-1}$, UV-Vis was used as the irradiation source, and the current intensity of 3.0 A. Removals of 45% of TOC and 68.7% of COD were reached within 45 min. Oleic acid, linoleic acid, and Diisooctyl phthalate (DIOP) were the main organic contaminants identified in the WEPBP as determined by Gas Chromatography–Mass Spectrometry (GC-MS) analysis. Acute toxicity assays with the bio indicator *Artemia salina* were carried out in untreated and treated WEPBP samples, indicating that the PEF-Fere- O_3 treatment decreased the amount of contaminants present in the WEPBP as well as reduced the toxicity levels and increased biodegradability index, suggesting its great potential for the treatment of complex industrial wastewaters.

Keywords: Biodiesel production wastewater. Combined and hybrid systems. Electrochemical oxidation. Ozonation based process. Organic contaminants.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Característica e estrutura química dos principais ácidos graxos constituintes do óleo de soja.	25
Tabela 2 - Valores do potencial padrão de redução (E^0) de espécies oxidantes.	44
Tabela 3 - Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados.	45
Table 4 - Characteristics of Untreated WEPBP and PEF-Fere- O_3 treated WEPBP samples.	72
Table 5 - Mortality fractions of 10 Artemia salina populations exposed to five different dilutions of untreated and treated WEPBP samples by PEF-Fere- O_3	87

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema geral da reação de transesterificação.	28
Figura 2 - Fluxograma do processo de transesterificação da produção de biodiesel.	31
Figure 3 - Preliminary tests for WEPBP degradation by different AOPs treatment strategies on (a) solution pH variation (pH 2.0–10.0) and fixed ozone concentration of 15 mg O ₃ L ⁻¹ ; (b) Variation of ozone concentration (5–90 mg O ₃ L ⁻¹) and fixed solution pH 7.5; (c) Introduction of H ₂ O ₂ in different concentration (50–1000 mg H ₂ O ₂ L ⁻¹) with the following operational conditions: pH 7.5 and 65 mg O ₃ L ⁻¹ ; (d) O ₃ /H ₂ O ₂ /UV process with different UV sources (UVC, UV–Vis and UV-solar) with fixed pH 7.5; 65 mg O ₃ L ⁻¹ and 1000 mg H ₂ O ₂ L ⁻¹	75
Figure 4 - Combined systems (a) COD removal (b) TOC removal. In the following operational conditions for O ₃ /H ₂ O ₂ /UV–Vis: pH 7.5, 65 mg O ₃ L ⁻¹ , 1000 mg H ₂ O ₂ L ⁻¹ , irradiation source UV–Vis and EC in current intensity of 3 and 6 A and solution pH 7.5 (c) Monitoring of conductivity, temperature and solution pH in setup 1.	79
Figure 5 - Hybrid systems PEF-Fere-O ₃ (a) COD removal on solution pH 6.5; (b) COD removal on solution pH 4.5; (c) TOC removal on solution pH 6.5; (d) TOC removal on solution pH 4.5. The following operational conditions were fixed: irradiation source UV–Vis; current intensity of 3 A; 65 mg O ₃ L ⁻¹ (for H ₂ O ₂ absence study); 1000 mg H ₂ O ₂ L ⁻¹ (for O ₃ absence study).	82
Figure SM1 – Scheme of the experimental module for the O ₃ /H ₂ O ₂ /UV-Vis process.	90
Figure SM2 – Scheme of the experimental module for the Electrocoagulation (EC) process.	90
Figure SM3 - Scheme of the experimental module for the PEF-Fere-O ₃ process. ...	91

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	American Society for Testing and Materials
AGL	Ácidos Graxos Livres
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
B100	Biodiesel puro (100%)
BXX	Biodiesel BXX, onde XX é a percentagem em volume do biodiesel à mistura.
CL ₅₀	Concentração letal
COT	Carbono Orgânico Total
CO ₂	Dióxido de Carbono
Cl ₂	Cloro
ClO ⁻	Hipoclorito
GC-MS	Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massa
DBO ₅	Demanda Bioquímica de Oxigênio após cinco dias
DIOP	Diisooctil Ftalato
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EC	Eletrocoagulação
EF	Eletro-fenton
F ₂	Flúor
FAME	Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio
[•] HO ₂	Radical Peridroxila
NaOCH ₃	Metóxido de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
KOH	Hidróxido de potássio
O ₂	Oxigênio
[•] O ₂ ⁻	Radical superóxido
[•] OH	Radical hidroxila
O ₃	Ozônio
PEF	Foto-eletro-fenton
PEF-Fere-O ₃	Foto-Fered-Fenton assistido por O ₃

POA	Processo Oxidativo Avançado
PEOA	Processo Eletroquímico Oxidativo Avançado
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel
SPEF	Foto-eleto-fenton Solar
TDS	Sólidos totais dissolvidos
UV	Radiação ultravioleta
Vis	Radiação visível
WEPB	Efluente proveniente do pré-tratamento enzimático da produção de biodiesel (também conhecido como lisogoma)

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS – ARTIGO (INGLÊS)

AOPs	Advanced oxidative processes
CL ₅₀	Lethal concentration
COD	Chemical oxygen demand
EAOPs	Electrochemical advanced oxidation processes
EDC	Endocrine disrupting chemicals
GC-MS	Gas Chromatography-Mass Spectrometry
DIOP	Diisooctyl phthalate
EC	Electrocoagulation
H ₂ O ₂	Hydrogen peroxide
[•] OH	Hydroxyl radicals
O ₃	Ozone
PEF-Fere-O ₃	Photo-Fered-Fenton process with O ₃ addition
TOC	Total organic carbon
WEPB	Wastewater from the enzymatic pretreatment of biodiesel production

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
1.1 OBJETIVOS	17
1.1.1 Objetivo Geral	17
1.1.2 Objetivos específicos.....	17
1.1.3 Estrutura do trabalho	17
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
2.1 HISTÓRICO SOBRE A PRODUÇÃO DE BIODIESEL E SEU POTENCIAL COMO COMBUSTÍVEL.....	19
2.2 FONTES DE MATÉRIA-PRIMA PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL	22
2.2.1 Óleo de soja	23
2.3 PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL	25
2.3.1 Uso direto e mistura de óleos crus	26
2.3.2 Microemulsões	26
2.3.3 Pirólise.....	27
2.3.4 Transesterificação	27
2.4 GERAÇÃO DE EFLUENTES DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL	34
2.5 CARACTERÍSTICAS DE EFLUENTES DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL	35
2.6 CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL POR EFLUENTES DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL	36
2.7 TECNOLOGIAS CONVENCIONAIS DE TRATAMENTO APLICADAS AOS EFLUENTES DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL.....	37
2.7.1 Eletrocoagulação.....	41
2.8 TECNOLOGIAS DE TRATAMENTO AVANÇADOS APLICADOS AOS EFLUENTES DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL.....	43
2.8.1 Fenton e Foto-fenton	47
2.8.2 Ozonização	49
2.8.3 Processos eletroquímicos oxidativos avançados	51
2.8.3.1 Oxidação anódica.....	52
2.8.3.2 Eletro-fenton e foto-eletro-fenton.....	53
2.8.3.3 Fered-fenton.....	57
2.9 TESTES DE TOXICIDADE.....	58

3 NEW HYBRID STRATEGY OF THE PHOTO-FERED-FENTON PROCESS ASSISTED BY O₃ FOR THE DEGRADATION OF WASTEWATER FROM THE PRETREATMENT OF BIODIESEL PRODUCTION.....	61
HIGHLIGHTS	62
GRAFICAL ABSTRACT	63
ABSTRACT	64
3.1 INTRODUCTION.....	65
3.2 MATERIAL AND METHODS	68
3.2.1 Samples, solvents, and reactants.....	68
3.2.2 Analytical determination	68
3.2.3 The O ₃ /H ₂ O ₂ /UV–Vis process and experimental procedure	69
3.2.4 Electrocoagulation and the experimental procedure.....	70
3.2.5 Photo-Fered-Fenton-O ₃ and the experimental procedure	70
3.2.6 Acute toxicity assays	71
3.3 RESULTS AND DISCUSSION.....	71
3.3.1 WEPBP characterization	71
3.3.2 Preliminary tests on O ₃ , O ₃ /H ₂ O ₂ , and O ₃ /H ₂ O ₂ /UV conditions.....	74
3.3.3 Study of combined systems for WEPBP degradation/mineralization.....	78
3.3.4 Study of a hybrid system for WEPBP degradation/mineralization	81
3.3.5 Toxicity assays and GC-MS analysis of untreated WEPBP and PEF-Fere O ₃ treated samples.....	85
3.4 CONCLUSION	88
ACKNOWLEDGMENTS.....	88
SUPPLEMENTARY MATERIAL.....	90
REFERÊNCIAS.....	92
ANEXOS	122

1 INTRODUÇÃO

A demanda global de energia aumenta constantemente em função do acelerado crescimento populacional e do rápido desenvolvimento econômico, industrial e de transporte (BOONYUEN *et al.*, 2018). A adoção de fontes de energia renováveis é de suma importância para a segurança energética, assim como, a mesma está profundamente interligada as mudanças climáticas (ARSHAD *et al.*, 2018). Este aspecto tem contribuído para uma demanda crescente por biocombustíveis, entre os quais se destaca o biodiesel; uma vez que este tem potencial para diminuir o impacto ambiental e solucionar vastos problemas econômicos relacionados ao uso do petróleo como combustível (CAVALHEIRO *et al.*, 2020; GEBREMARIAM e MARCHETTI, 2018; MANAF *et al.*, 2019; TORRES *et al.*, 2018).

O biodiesel é uma importante fonte de energia renovável (BRITO *et al.*, 2019; PEREIRA *et al.*, 2019), sendo um combustível alternativo semelhante ao diesel convencional (CHOZHAVENDHAN *et al.*, 2020; MANAF *et al.*, 2019). É importante ressaltar sua importância na redução das emissões de gases de efeito estufa e sua característica de biodegradabilidade (CAVALHEIRO *et al.*, 2020). Assim, em 1977, no Brasil, foi concedida a primeira patente sobre a produção industrial (TABATABAEI *et al.*, 2019; VIEIRA *et al.*, 2018) do combustível biodiesel (LIM e TEONG, 2010).

Diferentes fontes de matéria-prima podem ser utilizadas para a produção de biodiesel, sendo as gorduras animais e vegetais as mais comuns; em particular, o óleo de soja é mundialmente empregado para esse fim (CAVALHEIRO *et al.*, 2020 ; PRATAP *et al.*, 2016). Entre as diferentes técnicas primárias empregadas para a produção de biodiesel, a transesterificação é a reação mais comum, pois produz uma grande quantidade de biodiesel em um curto espaço de tempo (CHAVALPARIT e ONGWANDEE, 2009; VELJKOVIĆ *et al.*, 2014; STOJKOVIĆ *et al.*, 2014). Com os objetivos de diminuir o nível de impureza, reduzir a grande quantidade de ácidos graxos livres e aumentar a qualidade do biodiesel fabricado, são utilizadas etapas de pré-tratamento e lavagem para melhorar as características da matéria-prima óleo de soja bruto (DAUD, Z. *et al.*, 2015; NGAMLERDPOKIN *et al.*, 2011).

Entretanto, sua produção em larga escala ocasiona na formação de uma grande quantidade de águas residuais constituídas por altas concentrações de matéria orgânica (BRITO *et al.*, 2019; ROCHA *et al.*, 2014; TORRES *et al.*, 2018), uma vez que é relatado que para produzir 100 L de biodiesel, são gerados de 20 a 120 L de efluentes (CHAVALPARIT e ONGWANDÉE, 2009; DAUD, Z. *et al.*, 2015). Dentre os resíduos líquidos gerados nesse processo, destacam-se a lisogoma e a água de lavagem do biodiesel, os quais necessitam de tratamento prévio conforme legislação para serem dispostos corretamente no meio ambiente (CADÓ *et al.*, 2014). A lisogoma é um subproduto oriundo da etapa de pré-tratamento enzimático do óleo de soja para a produção de biodiesel, caracterizado por um efluente leitoso amarelado, que é o alvo neste estudo, sendo também designado neste trabalho como WEPBP. Nesse contexto, diversos problemas ambientais são evidenciados, como o alto consumo de água e a geração de um efluente complexo, contendo possivelmente compostos com baixa biodegradabilidade, como ácidos graxos livres (ácidos oleico e linoleico), além das impurezas presentes no óleo de soja bruto.

A interface entre o desenvolvimento da sociedade e das tecnologias acarreta um aumento da poluição ambiental, tornando esta uma questão de fundamental preocupação pública (ARAÚJO *et al.*, 2016; DANTAS *et al.*, 2020), principalmente associado ao descarte inapropriado e à dificuldade que muitas indústrias se deparam ao efetuar o tratamento das águas residuais geradas. Conforme Sánchez-Montes *et al.* (2020), esta dificuldade se configura um importante desafio técnico para a comunidade científica envolvida na resolução de problemas ambientais.

Diante da complexidade do efluente lisogoma, é necessário à implementação de processos de tratamento eficientes para a degradação dos contaminantes ambientais que constituem esta matriz, além das técnicas convencionais usualmente empregadas. Assim, a geração de espécies oxidativas, essencialmente dos radicais hidroxilas ($\cdot\text{OH}$), são uma alternativa para a oxidação eficiente de compostos orgânicos presentes na lisogoma, cujo método é nomeado de Processos Oxidativos Avançados (POAs) (DOLATABADI e AHMADZADEH, 2019; GARRIDO-CARDENAS *et al.*, 2019; SILLANPÄÄ *et al.*, 2018). Essa oxidação pode ocorrer por abstração de hidrogênio, adição eletrofílica, transferência de elétrons e mecanismos de reação radical em cadeia (BUTHIYAPPAN *et al.*, 2015). Em geral, a produção do $\cdot\text{OH}$ pode ocorrer através de reações que resultam da combinação de oxidantes, como o

ozônio (O_3) e o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), com radiação ultravioleta (UV) ou visível (Vis), assim como por diferentes possibilidades de combinações provenientes destes fatores (ARAÚJO *et al.*, 2016; DALARI, 2018; JIMÉNEZ *et al.*, 2019). Processos baseados em ozônio (O_3) podem suportar o avanço do processo de oxidação devido ao alto potencial de oxidação do O_3 em meio ácido, que pode converter compostos orgânicos de cadeia longa em substâncias menos complexas, aumentando a taxa de biodegradabilidade do efluente e ainda tendo potencial para atingir o nível de mineralização, onde o CO_2 e H_2O são formados (GULYAS *et al.*, 1995 ; KORPE e RAO, 2021 ; KUMAR *et al.*, 2021). Quando combinado com H_2O_2 e uma fonte de irradiação, a geração do radical hidroxila ($\cdot OH$) é aumentada pela decomposição O_3 em soluções aquosas, melhorando a degradação dos contaminantes (GULYAS *et al.*, 1995 ; KORPE e RAO, 2021 ; KUMAR *et al.*, 2021).

Dentro dos POAs, o uso de processos fotoeletroquímicos têm se mostrado eficazes na degradação de poluentes orgânicos persistentes, em tempos de reação relativamente baixos (SAGGIORO, 2014; BARTOLOMEU *et al.*, 2018). Diante disso, várias tecnologias de Fenton aprimoradas foram desenvolvidas e os métodos eletroquímicos baseados na reação Fenton são atraentes devido à sua compatibilidade ambiental, facilidade de automação, eficiência energética, versatilidade e operação segura em condições amenas (BRILLAS e MARTÍNEZ-HUITLE, 2009).

O desenvolvimento e a experimentação de propostas de tratamento se fazem necessário, uma vez a combinação de métodos de tratamento apresenta resultados de desempenho superiores ao emprego da aplicação da técnica isoladamente.

Nesse contexto, em consequência do crescimento da produção de biodiesel e do aumento da disposição de efluentes relacionados ao seu processo produtivo, buscou-se avaliar o desempenho de três estratégias de tratamento na degradação de contaminantes encontrados na água residuária (lisogoma) proveniente do pré-tratamento do óleo empregado em uma das etapas de produção de biodiesel de uma empresa da Região Noroeste do Rio Grande do Sul. A primeira estratégia foi baseada em testes preliminares que foram realizados para analisar a influência de parâmetros operacionais como pH da solução, concentração de O_3 e H_2O_2 e fonte de irradiação no processo $O_3/H_2O_2/UV-Vis$. A segunda estratégia foi baseada $O_3/H_2O_2/UV$ aplicado como pré ou pós-tratamento integrado ao processo

Eletrocoagulação (EC), e a terceira estratégia foi composta por um sistema híbrido baseado em PEF-Fere-O₃.

Esta pesquisa é importante para a comunidade científica, bem como para as indústrias de biodiesel, pois, até onde sabemos, não existem trabalhos sobre a caracterização e tecnologias de tratamento da lisogoma para reduzir o impacto ambiental negativo do descarte inadequado desse efluente em corpos d'água.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar a eficiência de três estratégias de tratamento, baseados em Processos Oxidativos Avançados (POAs), na degradação de contaminantes encontrados na água residuária proveniente do pré-tratamento do óleo (lisogoma) empregado em uma das etapas de produção de biodiesel.

1.1.2 Objetivos específicos

- Caracterizar a água residuária (lisogoma) quanto aos parâmetros físico-químicos convencionais;
- Investigar a melhor estratégia de tratamento na degradação dos contaminantes presentes na lisogoma;
- Identificar os principais contaminantes presentes e os persistentes na lisogoma não-tratada, e tratada;
- Avaliar o nível de toxicidade das amostras tratadas e não tratadas da lisogoma, por meio da realização de testes de toxicidade aguda em invertebrados (*Artemia salina*).

1.1.3 Estrutura do trabalho

Esta dissertação foi dividida em três capítulos. O primeiro capítulo apresenta uma introdução, contextualizando a problemática envolvendo a lisogoma e o levantamento de possíveis metodologias de tratamento aplicadas para esta matriz

complexa, além de identificar os objetivos do presente trabalho. O segundo capítulo é composto pela revisão bibliográfica, onde é abordado um breve histórico sobre a produção de biodiesel e de seu potencial como combustível, as fontes de matérias primas e os principais processos produtivos de biodiesel. Também apresentará a descrição do processo de geração da água residuária (lisogoma), assim como, as características dos efluentes oriundos da produção de biodiesel encontrados na literatura e sua respectiva contaminação no meio ambiente. Além disso, retratará algumas tecnologias de tratamentos convencionas e avançadas empregadas em efluentes industriais, com ênfase em Processos Oxidativos Avançados (POAs), enfatizando as técnicas utilizadas neste trabalho, e ainda será apresentada uma perspectiva geral sobre os testes de toxicidade. Posteriormente, o terceiro capítulo apresenta o artigo científico produzido a partir do presente estudo, publicado na revista *Chemosphere* em 21 de junho de 2022, no qual expõe a metodologia empregada e a discussão dos resultados obtidos. Ainda, em anexo deste trabalho estão apresentados os espectros obtidos nas análises na GC-MS.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 HISTÓRICO SOBRE A PRODUÇÃO DE BIODIESEL E SEU POTENCIAL COMO COMBUSTÍVEL

Um dos primeiros relatos do uso de óleos vegetais em motores a diesel foi datado em 1893, pelo inventor alemão Rudolf Diesel que empregou óleo de amendoim. No entanto, esta circunstância foi deixada de lado em razão da maior disponibilidade e menor custo da gasolina-diesel na época (AGHBASHLO e DEMIRBAS, 2016). A partir da década de 1970, onde se sucederam as primeiras crises de petróleo, retornou-se a ideia da necessidade de novas possibilidades para o setor energético (BEZERRA, 2019). Com isso, em 1977, o cientista brasileiro Expedito Parente criou o primeiro processo industrial para a produção de Biodiesel, baseada no processo de transesterificação de etanol. Em 1989, a primeira planta de biodiesel em escala industrial do mundo foi operada em Asperhofen, na Áustria, para produzir biodiesel a partir de colza. Os Estados Unidos iniciaram sua operação comercial (Pacific Biodiesel, Maui, Havaí) em 1996 para processar graxa residual em biodiesel (GUO *et al.*, 2015).

A estimulação da produção de biodiesel está diretamente relacionada com os altos preços historicamente do petróleo após 2001 e as crescentes conscientizações sobre segurança energética, promoveram o biodiesel como um combustível popular no mercado global de combustíveis (GUO *et al.*, 2015; KADAPURE *et al.*, 2017). Selaimia *et al.* (2015) acrescenta que o consumo mundial de energia dobrou entre 1971 e 2001, e ainda estima-se que a demanda mundial de energia aumentará 53% até o ano de 2030. Em 2004, no Brasil foi lançado o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), para incentivar a produção de biocombustíveis por pequenos fabricantes, promovendo, desenvolvimento econômico e social, institucionalizando os padrões de produção e comercialização nacional de biodiesel (LIMA *et al.*, 2020). Conforme o BP Statistical Review of World Energy (2019) a produção de biodiesel mundial em 2018 foi de 34,9 milhões de toneladas, no qual o Brasil ocupou a segunda posição ficando apenas atrás dos Estados Unidos.

O combustível fóssil tem efeitos adversos na atmosfera e é reconhecido como causa das mudanças climáticas e seus graves impactos na vida humana (TAYARI *et al.*, 2019). Entre os diferentes tipos de biocombustíveis, o biodiesel está ganhando cada vez mais atração por suas propriedades e natureza química, podendo ser também usado em mistura com o diesel (NISAR *et al.*, 2018).

Hoje, o biodiesel é tão versátil que pode ser usado em motores a diesel sem a necessidade de modificação prévia das peças mecânicas (COLOMBO *et al.*, 2019), em razão de que o biodiesel pode fornecer energia semelhante ao diesel convencional (BHANGU *et al.*, 2017). Também é caracterizado como um combustível não-tóxico, biodegradável e renovável, que pode ser produzido a partir de gorduras animais, óleos comestíveis e seus resíduos, através de diferentes metodologias (DEGIRMENBASI *et al.*, 2015; MEDEIROS *et al.*, 2019; JAMBULINGAM *et al.*, 2019). Além disso, em comparação com combustíveis a base de petróleo estes emitem quantidades inferior de CO₂ e de enxofre, e não produzem quaisquer partículas poluentes (DEGIRMENBASI *et al.*, 2015; JAMBULINGAM *et al.*, 2019). Martins *et al.* (2015) afirma que ao utilizar o biodiesel em motores a diesel, reduz em 50% as partículas de CO₂ e 98% as de enxofre, quando comparado ao diesel de petróleo. De acordo com Dantas *et al.* (2020) além da fundamental estratégica econômica e ambiental, o biodiesel também apresenta grande importância no âmbito social, possibilitando a geração de emprego e renda, favorecendo a desconcentração urbana e industrial e ampliando as oportunidades de desenvolvimento regional e agricultura familiar.

Comercialmente, o biodiesel é produzido a partir de triglicerídeos por reações de transesterificação (JAMBULINGAM *et al.*, 2019; RIAL *et al.*, 2020), resultando um produto de viscosidade semelhante ao diesel (GEBREMARIAM e MARCHETTI, 2017). Este é composto por Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos (FAME), é um substituto do diesel obtido de várias fontes renováveis, incluindo resíduos de óleo de cozinha reciclado, óleos vegetais e gorduras animais (COLOMBO *et al.*, 2019; DEGIRMENBASI *et al.*, 2015; SELAIMIA *et al.*, 2015; YAHYA *et al.*, 2016). Além disso, o biodiesel possui grande potencial como combustível em razão de possui alto ponto de inflamação, baixa emissão de escape, boa lubrificação e alto número de cetano (BOONYUEN *et al.*, 2018). De acordo com Dib (2010) quanto maior for o índice de cetano de um combustível, melhor será a combustão desse combustível

num motor diesel, sendo que em média o índice de cetano do biodiesel é 60, enquanto para o óleo diesel mineral a cetanagem situa-se entre 48 a 52, uma das razões pela qual o biodiesel apresenta uma ignição mais controlada e queima melhor no motor do que o próprio óleo diesel mineral.

Entretanto, a produção de biodiesel acarreta um alto custo operacional e a baixa produtividade (GEBREMARIAM e MARCHETTI, 2018). Segundo Lage *et al.* (2019) o preço médio por litro de biodiesel é de R\$ 2,40, enquanto o diesel custa R\$ 1,80 por litro, sendo este alto preço atrelado às matérias-primas utilizadas, refletindo em um aumento de 50% do seu valor final de produção. Segundo Deeba *et al.* (2020) este é o principal obstáculo na comercialização de biodiesel em comparação com o seu homólogo convencional. Segundo Almeida (2016) cerca de 70% do preço final do biodiesel é resultado do custo dessas matérias-primas. De acordo com Dantas *et al.* (2020) um ponto determinante para tentar minimizar o custo da produção de biodiesel nas refinarias é por meio da escolha adequada da matéria-prima e do catalisador. Portanto, tecnologias de produção de biodiesel econômicas e ecológicas devem ser necessariamente desenvolvidas e continuamente aprimoradas para tornar esse biocombustível mais competitivo em contrapartida ao oriundo do petróleo (TABATABAEI *et al.*, 2019; VIEIRA *et al.*, 2018). Além disso, outra limitação ao desenvolvimento do biodiesel implica no uso de óleo vegetal comestível, uma vez que este compete com a produção de alimentos (GUO *et al.*, 2015; MEDEIROS *et al.*, 2019).

De acordo com Manaf *et al.* (2019) a produção e o uso de biodiesel estão relacionados a uma série de desafios, em termos de custo, desempenho frio, estabilidade de armazenamento, garantia do motor, problemas de pós-produção, definição de limites na análise do ciclo de vida e percepções do público.

No Brasil, a produção de biodiesel é regulada pela ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) (MARTINS *et al.*, 2015; CAVALHEIRO *et al.*, 2020). As características físico-químicas são realizadas de acordo com as normas nacionais da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), e pelas normas internacionais da Sociedade Americana de Ensaio e Materiais (ASTM) (MARTINS *et al.*, 2015).

O Biodiesel pode ser utilizado na forma pura (B100), ou podem ser misturados com diesel de petróleo, em qualquer concentração na maioria dos

motores diesel (KARA *et al.*, 2018). Mundialmente faz-se uso da nomenclatura BXX, para identificar a concentração do biodiesel na mistura, sendo que XX é a percentagem em volume do biodiesel à mistura. Por exemplo, o B2, B5, B20 e B100 são combustíveis com concentrações volumétricas de 2%, 5%, 20% e 100% de biodiesel, respectivamente (BRAGA, 2012). No Brasil, o biodiesel ainda não é usado para substituir completamente o diesel, sendo que ANP estabelece através da Resolução N°. 4 de 2010 a adição de 10% de biodiesel ao óleo diesel vendido no país (CAVALHEIRO *et al.*, 2020).

2.2 FONTES DE MATÉRIA-PRIMA PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Sanchez e Adlercreutz (2015) menciona que são identificados na literatura mais de 350 tipos de oleaginosas com potenciais matérias-primas para a produção de biodiesel. Tradicionalmente, a principal fonte de biodiesel é o óleo vegetal, sendo o óleo de soja a matéria prima mais utilizada mundialmente (CAVALHEIRO *et al.*, 2020). No Brasil, o óleo de soja ultrapassou um percentual de 75% como matéria-prima para a produção de biodiesel, em abril de 2020, de acordo com a ANP.

Segundo Daud, N. M. *et al.* (2015) a matéria-prima de biodiesel pode ser categorizada em três tipos: óleos comestíveis, não-comestíveis e fontes ou resíduos reutilizáveis. Vários estudos foram realizados para encontrar métodos eficientes para a produção de biodiesel a partir de diferentes matérias-primas. Entre as matérias-primas comestíveis enfatizam-se a soja (COLOMBO *et al.*, 2019; JOSHI *et al.*, 2017; LIU *et al.*, 2007), azeite de dendê (EL-ARABY *et al.*, 2018), colza (MAZANOV *et al.*, 2016; RECHNIA-GORĄCY *et al.*, 2019), canola (BOZ *et al.*, 2013; DEGIRMENBASI *et al.*, 2015), girassol (MERCURI *et al.*, 2016; OGNJANOVIC *et al.*, 2009), semente de algodão (SHANKAR *et al.*, 2017; SINHA e MURUGAVELH, 2016), amendoim (NGUYEN *et al.*, 2010), milho (BALAMURUGAN *et al.*, 2018; GU *et al.*, 2015) e óleo de coco (QIU *et al.*, 2016).

Em relação à fonte de matérias primas não comestíveis, destacam-se os trabalhos associados aos óleos de *Jatropha curcas* (NIZAH *et al.*, 2014; TEO *et al.*, 2017), *Pongamia pinnata* (KADAPURE *et al.*, 2017; PATEL e SANKHAVARA, 2017), *Ricinus communis* (BIBIN *et al.*, 2020) e sebo (HARIPRASATH *et al.*, 2019). Este tem sido considerado um dos caminhos promissores de combustível alternativo para

motores diesel uma vez que evita a controvérsia alimentos/biocombustíveis (SANCHEZ e ADLERCREUTZ, 2015; BIBIN *et al.*, 2018).

Quanto as outras fontes ou de resíduos reutilizáveis como é o caso de resíduos de óleo de cozinha (CORDERO-RAVELO e SCHALLENBERG-RODRIGUEZ, 2018; SAHAR *et al.*, 2018), algas (KHAN *et al.*, 2017; JAMBULINGAM *et al.*, 2019) e lodo de esgoto (CAPODAGLIO e CALLEGARI, 2018; WU *et al.*, 2016). Deeba *et al.* (2020) menciona que o óleo de cozinha usado é uma das opções mais econômicas para a produção de biodiesel, uma vez que este é desperdiçado e despejado ilegalmente em aterros e rios, causando poluição ambiental. A inclusão de matérias-primas de baixo custo-benefício pode reduzir o custo final da produção de biodiesel (VIEIRA *et al.*, 2018). Apesar de seus méritos no aspecto de custo, essas matérias-primas geralmente apresentam quantidades superiores em termos de conteúdo de ácido graxo livre (AGL), teor de umidade e outras impurezas em comparação aos óleos puros. O AGL é um dos critérios importantes para avaliar a qualidade dos óleos usados, considerando o teor de AGL entre 4 e 20% como moderada (MANAF *et al.*, 2019). Conforme (TAYARI *et al.*, 2019; BRAGA, 2012) os AGL são ácidos graxos não esterificados, com um grupo carboxilato livre, sendo componentes naturais de óleos e gorduras, geralmente presentes em pequenas quantidades.

As rotas para converter recursos virgens de biomassa, resíduos de biomassa e resíduos (fontes não convencionais), incluindo resíduos sólidos municipais e lodo de esgoto em produtos de valor agregado, estão sendo intensamente investigadas (CAPODAGLIO e CALLEGARI, 2018). Deste modo, Tayari *et al.* (2019) evidencia que a seleção de uma matéria-prima adequada desempenha um papel importante na qualidade do biodiesel. E sua escolha é condicionada por fatores de ordem geográfica, assim como pelo preço e pela disponibilidade da mesma em cada região do país (FANTINEL, 2016).

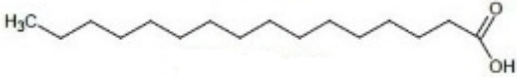
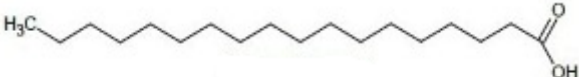
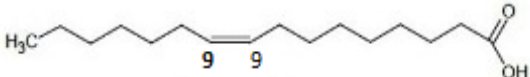
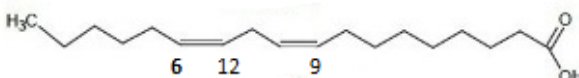
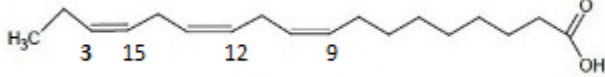
2.2.1 Óleo de soja

A soja (*Glycine max* (L.) Merrill) pertence à família *Leguminosae* e à subfamília *Papilionaceae*, e evidências históricas sugerem que sua domesticação ocorreu na China (ANWAR *et al.*, 2016; HE e CHEN, 2013; HSIEH *et al.*, 2017;

PRATAP *et al.*, 2016). É um dos grãos mais cultivados no mundo, devido ao seu duplo propósito de usos como oleaginosa e de proteína (ALGHAMDI *et al.*, 2018; HE e CHEN, 2013; PRATAP *et al.*, 2016). Por sua vez, esta leguminosa ocupa um lugar de destaque nos sistemas de produção agrícola de muitos países, incluindo Estados Unidos, China, Brasil e Argentina (PRATAP *et al.*, 2016). Alghamdi *et al.* (2018) ressalta que a cultura da soja é uma das mais importante para a produção de óleo comestível, em virtude da porcentagem de óleo presente em seu grão, além de ser uma das principais matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel (PRATAP *et al.*, 2016; RAMOS *et al.*, 2009).

O óleo de soja é composto predominantemente de ácidos graxos (HE e CHEN, 2013; HILL *et al.*, 2008). Este é formado basicamente pela mistura complexa de cinco ácidos graxos, cujas porcentagens variam de 49,03-53,0% de ácido linoleico, 22,6-24,0% de ácido oleico, de 11,0-13,5% de ácido palmítico, 6,5-8,0% de ácido linolênico e de 3,02-4,9% de ácido esteárico, conforme mencionado por ANWAR *et al.*, 2016). Os ácidos graxos são cadeias de carbono alifáticas saturadas (ligações simples) ou insaturadas (ligações duplas), que apresentam um grupo metil em uma das extremidades da molécula (representado por ômega – ω) e um grupo carboxil na outra extremidade, nomeado de α carbono (MOREIRA *et al.*, 2002; RUSTAN e DREVON, 2001). A estrutura química e algumas características dos principais ácidos graxos presentes do óleo de soja, estão expostos na Tabela 1.

Tabela 1 - Característica e estrutura química dos principais ácidos graxos constituintes do óleo de soja.

Ácido graxo	Estrutura Química	Características (Δ e ω)	Nomenclatura (IUPAC)	Massa molar (g/mol)
Ácido Palmítico		16:0	Ácido hexadecanóico	256
Ácido Estearico		18:0	Ácido octadecanóico	284
Ácido Oleico		18:1 Δ - 9 ω -9	Ácido 9-octadecenóico	282
Ácido Linoléico		18:2 Δ - 9,12 ω -6	Ácido 9,12-octadecadienóico	280
Ácido Linolênico		18:3 Δ - 9,12,15 ω -3	Ácido 9,12, 15-octadecatrienóico	278

*Número de carbonos na cadeia : Número de ligações duplas
 Δ - posição da ligação dupla mais próxima do grupo carboxil
 ω - posição da ligação dupla mais próxima do grupo metil

Fonte: Adaptado RUSTAN e DREVON, 2001.

Hewavitharana *et al.* (2020) afirma que os ácidos graxos possuem vários efeitos benéficos, como propriedades antiinflamatórias, redução do estresse oxidativo, neuroproteção e proteção cardiovascular. Apesar disso, estes podem causar efeitos prejudiciais quando consumido em grandes quantidades. Conforme o estudo realizado por Alves *et al.*, (2020) a presença de ácido oleico em excesso pode ser tóxico e causar neurodegeneração, através da produção de espécies reativas celulares de oxigênio. Estas desempenham um papel importante em vários mecanismos do organismo, porém quando presentes em quantidades intracelulares elevadas podem ser neurotóxicos e causar neurodegeneração (SCHIEBER e CHANDEL, 2014).

2.3 PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL

O biodiesel pode ser produzido por quatro técnicas principais: uso direto e mistura de óleos crus, microemulsões, transesterificação e pirólise, com a finalidade de diminuir a viscosidade de óleos vegetais e gorduras animais (PITT *et al.*, 2019;

TABATABAEI *et al.*, 2019; ADEWALE *et al.*, 2015; GEBREMARIAM e MARCHETTI, 2017). Entre esses métodos, a transesterificação é o método mais amplamente empregado produzindo ésteres alquílicos (DEEBA *et al.*, 2020; PITT *et al.*, 2019; TABATABAEI *et al.*, 2019; RANGANATHAN *et al.*, 2008). Pereira (2015) ressalta que este processo de produção apresenta a melhor relação entre economia e eficiência.

2.3.1 Uso direto e mistura de óleos crus

Ao longo dos anos, o uso direto e a mistura de óleos vegetais vem sendo estudado com o intuito de reduzir a resistência ao escoamento. Este procedimento melhora as propriedades físicas dos óleos não necessitando de modificações técnicas (DANTAS, 2016). Conforme Tabatabaei *et al.* (2019) esta técnica é caracterizada por ser simples e de baixo custo, e Ranganathan *et al.* (2008) acrescenta que o uso destas misturas apenas são estáveis à curto prazo. No entanto, é insatisfatório e impraticável o uso em longo prazo nos motores dieiseis disponíveis devido a elevada viscosidade, formação de goma devida à oxidação, o conteúdo de ácidos graxos livres, a polimerização durante a armazenagem e combustão e os depósitos de carbono (RANGANATHAN *et al.*, 2008; ALMEIDA, 2016). Ainda, Adewale *et al.* (2015) apontam problemas de atomização do óleo em sistemas de compressão, impossibilitando seu uso como combustível direto ou em misturas óleo/diesel. Neste sentido, o uso de óleos vegetais diretamente como combustível geralmente é impossibilitado em razão destes conter ácidos graxos livres, fosfolípidios, esteróis, água, odores e outras impurezas (MEHER *et al.*, 2006).

2.3.2 Microemulsões

De acordo com Tabatabaei *et al.* (2019) a microemulsão forma um biodiesel de menor viscosidade e não gera subprodutos ou resíduos, e Ranganathan *et al.* (2008) complementa as vantagens desta técnica quanto ao aumento no número de cetano e boas características de pulverização.

A microemulsão é realizada misturando o óleo vegetal com solventes adequados; sendo que já foram estudados os solventes: metanol, etanol e 1-butanol.

No entanto, os principais problemas relacionados a este processo estão relacionados com os elevados depósitos de carbono e combustão incompleta (DAUD, N. M. *et al.*, 2015).

2.3.3 Pirólise

O processo de pirólise envolve a decomposição da matéria orgânica em estruturas mais simples ou menores, usando energia térmica em um ambiente livre de oxigênio (BIBIN *et al.*, 2020) ou pela aplicação de calor na presença de um catalisador, produzindo gases, bio-óleo e um carvão, dependente da taxa de pirólise (CZERNIK e BRIDGWATER, 2004). Segundo Ranganathan *et al.* (2008) este procedimento também é conhecido como craqueamento, sendo que os óleos vegetais são quebrados para reduzir a viscosidade e melhorar o índice de cetano. Porém, esta técnica requer alto custo de produção e equipamentos complexos (RANGANATHAN *et al.*, 2008; TABATABAEI *et al.*, 2019).

Entre os métodos operacionais, destaca-se o processo de pirólise rápida (GEBREMARIAM e MARCHETTI, 2018) que é realizada na faixa de temperatura de 450-600 °C (MABROUKI *et al.*, 2016).

2.3.4 Transesterificação

As matérias-primas derivadas de vegetais e animais utilizadas para produzir biodiesel são conhecidas como triglicerídeos (HOEKMAN *et al.*, 2012). Os óleos ou gorduras são uma mistura complexa de triglicerídeos e outros componentes menores (BOONYUEN *et al.*, 2018). Quimicamente, os triglicerídeos são triésteres formados a partir de três moléculas de ácidos graxos unidas por ligação éster a uma só molécula de glicerol (propanotriol) (SINGH *et al.*, 2010; BRAGA, 2012). Na reação de transesterificação, representado no esquema da Figura 1, os triglicerídeos (o principal componente do óleo vegetal) reagem com alcoóis, na presença de catalisador, para produzir ésteres alquílicos de ácidos graxos e glicerol como subproduto (JAMBULINGAM *et al.*, 2019; MANSIR *et al.*, 2018; RANGANATHAN *et al.*, 2008). Esta envolve a quebra da estrutura dos triglicerídeos e a troca de grupos alquil com os grupos hidróxido do álcool para obter o novo éster, ou seja, o biodiesel

(COLOMBO *et al.*, 2019; PITT *et al.*, 2019), proveniente de um álcool de cadeia curta, como é o caso do metanol e etanol, sendo o metanol o mais usado na produção de biodiesel (ALMEIDA, 2016; CASTRO e BARAÑANO, 2018). Conforme Dib (2010) uma das principais razões pela sua maior utilização está associado ao fato de que o consumo de metanol no processo de transesterificação é cerca de 45% menor que do etanol anidro. Desse modo, outro nome para biodiesel é éster metílico de ácidos graxos (FAME) (HOEKMAN *et al.*, 2012).

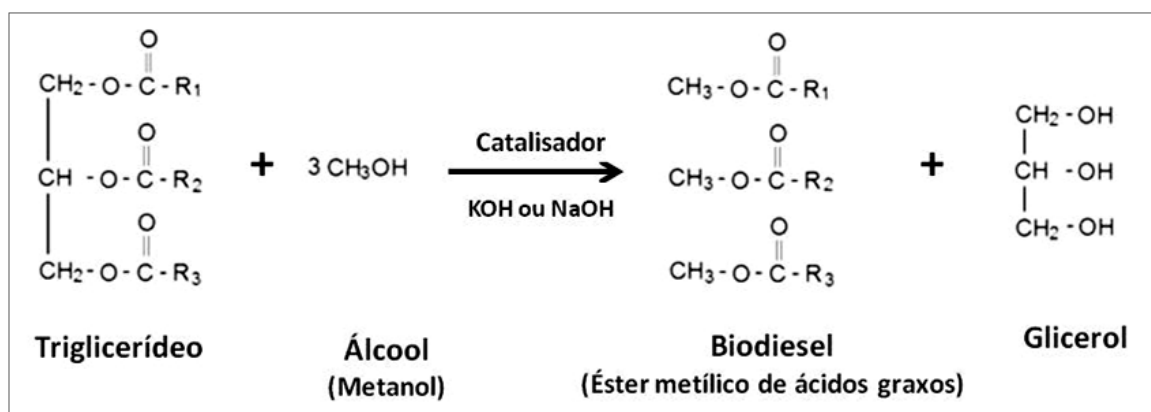


Figura 1 - Esquema geral da reação de transesterificação.

A Figura 1 exibe a reação comumente empregada industrialmente nos processos industriais. Os radicais da reação global desta figura representados por R1, R2 e R3 constituem grupos alquil saturados ou insaturados numa sequência não definida, podendo ser diferentes entre si (GUO *et al.*, 2015; ALMEIDA, 2016).

O método de transesterificação gera um sub-produto, o glicerol, podendo este ser convertido em produtos de valor acrescentado (TABATABAEI *et al.*, 2019). O glicerol é um produto químico conhecido comercialmente como glicerina, que é incolor, inodoro e viscoso (PITT *et al.*, 2019). Este é caracterizado por uma fase mais densa quando comparada a fase que constitui o biodiesel (RANGANATHAN *et al.*, 2008; COELHO *et al.*, 2020), sendo que para cada 100 kg de produção de biodiesel, cerca de 10 kg de glicerol são produzidos como co-produto (MANAF *et al.*, 2019). O glicerol é empregado principalmente nas indústrias farmacêutica, de alimentos e cosmética e para a formação de outros produtos químicos, a fim de manter a viabilidade econômica do processo de produção de biodiesel (BOONYUEN *et al.*, 2018; MANAF *et al.*, 2019).

A razão estequiométrica da transesterificação demanda 3 mol de álcool para 1 mol de triglicerídeo para produzir 3 mol de biodiesel e 1 mol de glicerol (KOLHE *et al.*, 2017; NASIR *et al.*, 2017), conforme pode ser visualizado na Figura 1. Entretanto, em virtude da reversibilidade da reação, geralmente é empregado quantidades de álcool acima do recomendado para que maiores conversões sejam obtidas (GABRIEL *et al.*, 2019). Essa taxa de conversão é influenciada pelo tipo de catalisador, razão álcool:óleo, temperatura e tempo da reação, pureza dos reagentes, massa de água e fração de ácidos graxos livres (BHANGU *et al.*, 2017; COLOMBO *et al.*, 2019).

Segundo Adewale *et al.* (2015) o emprego dos catalisadores é essencial para aumentar o rendimento final da reação de transesterificação, e Dantas *et al.* (2020) acrescentam que sua escolha é baseada na quantidade de ácidos graxos livres presentes na fontes de matéria-prima. De acordo com Dib (2010) a presença dos catalisadores melhora a solubilidade do álcool na matéria-prima. O catalisador empregado nesta reação pode ser básico, ácido ou enzimático (DAUD, N. M. *et al.*, 2015; BHANGU *et al.*, 2017). A catálise pode ser homogênea ou heterogênea (ROCHA *et al.*, 2014; ADEWALE *et al.*, 2015). A catálise homogênea é quando o catalisador e o reagente formam uma mistura homogênea, enquanto que sistemas catalíticos heterogêneos se encontram em fases distintas (ALMEIDA, 2016).

Atualmente, os catalisadores homogêneos básicos (NaOH e KOH) são os mais utilizados para produção de ésteres alquílicos, conforme verificado na reação da Figura 1, pelo fato de apresentarem rendimentos satisfatórios para a produção em baixos tempos de reação, em virtude de sua elevada atividade catalítica (CASTRO e BARAÑANO, 2018; COLOMBO *et al.*, 2019; RIAL *et al.*, 2020). Além disso, Lage *et al.* (2019) cita que a transesterificação alcalina apresenta a vantagem de trabalhar com temperaturas mais amenas durante todo o processo. Atabani *et al.* (2014) afirma que o tempo de reação deste processo é em torno de 2 a 4 horas e apresenta rendimentos superiores a 98%. No entanto, esses catalisadores podem causar problemas operacionais para a produção de biodiesel, uma vez que estes podem reagir com AGL da matéria-prima para formar grandes quantidades de sabão indesejado como subproduto, ocasionando o esgotamento do catalisador e inibindo a separação da FAME e do glicerol (BOONYUEN *et al.*, 2018; MANSIR *et al.*, 2018; RIAL *et al.*, 2020; VIEIRA *et al.*, 2018). Além disso, estes catalisadores possuem

dificuldades na sua recuperação, necessitando de mais etapas na produção, o que pode elevar os custos (ATABANI *et al.*, 2014; RIBEIRO *et al.*, 2014). Rocha *et al.* (2014) menciona que os mesmos são altamente contaminantes da água e do solo caso não tenham um descarte adequado. Também apresentam as desvantagens de alto poder de corrosão (ALMEIDA, 2016) e de gerar uma grande quantidade de água residual (DANTAS *et al.*, 2020; DU *et al.*, 2018; RIAL *et al.*, 2020) devido à lavagem de biodiesel e glicerol (YAHYA *et al.*, 2016).

Os catalisadores ácidos homogêneos apresentam um bom desempenho com óleos contendo alto teor AGL em comparação ao catalisador alcalino, em virtude de realizarem ao mesmo tempo reações de esterificação e transesterificação. No entanto, este tipo de catalisador possuiu uma série de inconvenientes, como taxas de reação mais baixas, corrosividade, tempo de reação prolongado e o alto consumo de metanol (DEEBA *et al.*, 2020). Segundo Atabani *et al.* (2014) o tempo de reação desta catálise é demasiado longo, podendo variar entre 3 a 48 horas, sendo o ácido sulfúrico o catalisador mais utilizado nesta via produtiva, em razão de seu baixo preço. De modo geral, o uso desses catalisadores tem sido empregado na produção de biodiesel a partir de matérias-primas de baixa qualidade (THUSHARI e BABEL, 2018).

Em razão das circunstâncias mencionadas acima, os catalisadores heterogêneos vem sendo objetos de diversos estudos e pesquisas (MARINKOVIĆ *et al.*, 2016), uma vez que são mais fácil de operar, permite menos contaminação do produto e dos subprodutos, reduzem os problemas de corrosão, geram menos efluentes e permitem o uso de matérias-primas com características diferentes (DU *et al.*, 2018; DANTAS *et al.*, 2020). Também, conforme Sanchez e Adlercreutz (2015) possibilita uma separação mais fácil do catalisador do meio reativo, podendo ser reutilizado. Apesar das vantagens dessa classe, o tempo mais longo e a necessidade de temperaturas mais altas realizarem a reação constituem alguns dos problemas para sua aplicação (VAHID *et al.*, 2017). Ainda, Boonyuen *et al.* (2018) afirma que a produção da maioria desses catalisadores requer processos de preparação em várias etapas, tornando-os economicamente e ambientalmente caros.

A transesterificação enzimática para síntese de biodiesel ganhou atenção significativa em função de se caracterizar como um processo ecológico e muito

eficaz em termos de obter produtos altamente purificados à temperatura ambiente, minimizando o consumo de energia e a geração de águas residuais (BHANGU *et al.*, 2017; DHAWANE *et al.*, 2018; RIAL *et al.*, 2020). A produção enzimática é possível usando lipases extracelulares e intracelulares, em ambos os casos, a enzima é usada imobilizada em um suporte adequado, o que elimina operações posteriores como separação e reciclagem (RANGANATHAN *et al.*, 2008). Segundo Dib (2010) o teor de AGL presentes na composição da matéria-prima não causa interferência neste tipo de processo de transesterificação. Apesar da atividade catalítica apreciável da lipase, sua aplicabilidade em escala comercial é limitada por seu custo e estabilidade (DHAWANE *et al.*, 2018). Ainda, Xiang *et al.* (2019) cita as desvantagens de baixa capacidade de reutilização enzimática e controle rigoroso das condições da reação.

A empresa que forneceu o efluente em questão (alvo deste estudo) emprega o processo de transesterificação alcalina, fazendo uso do metanol e o metilato de sódio como catalisador, para a obtenção do biodiesel a partir do óleo de soja. Este processo está ilustrado no fluxograma de produção de Biodiesel e geração de seus respectivos coprodutos e resíduos, exposto na Figura 2. Conforme Atabani *et al.* (2014) o metóxido de sódio (NaOCH_3), também conhecido como metilato de sódio, é largamente utilizado em virtude de não possuir o grupo hidroxila, uma vez que o mesmo ocasiona a formação de água na reação e este catalisa a hidrólise dos ésteres de ácidos graxos.

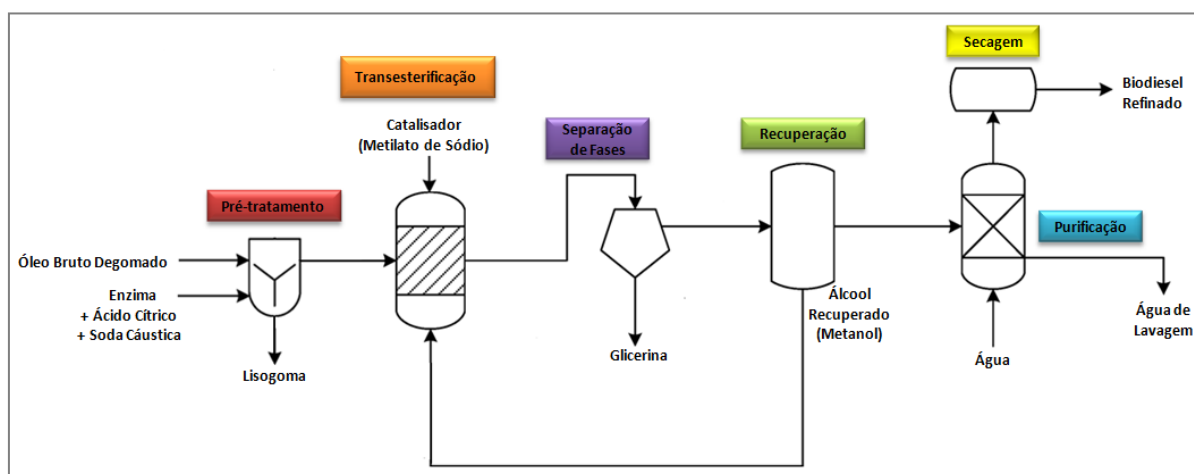


Figura 2 - Fluxograma do processo de transesterificação da produção de biodiesel.

A produção de biodiesel inicia-se a partir do óleo degomado bruto, oriundo de uma planta fabril da mesma empresa de extração de óleo de soja, conforme pode ser visualizado na Figura 2. Este óleo degomado bruto é avaliado em relação a uma série de parâmetros, entre os quais se destaca o índice de acidez, saponificação, umidade e fósforo, com o intuito de verificar se será necessária uma etapa de pré-tratamento da matéria-prima antes de prosseguir com o processo transesterificação.

Como já mencionado anteriormente, a quantidade de AGLs presentes no material lipídico é uma das variáveis mais importantes quando se emprega a transesterificação por catálise básica, estando diretamente relacionado ao parâmetro índice de acidez (SILVA, 2011; MEDEIROS *et al.*, 2019). Christoff (2006) também complementa que o teor de AGL é fundamental para a determinação da quantidade de catalisador necessária na reação de transesterificação. Quanto mais elevado for o índice de acidez da matéria-prima, menor é a eficiência de conversão de ácidos graxos em ésteres de alquila, reduzindo o rendimento de biodiesel devido à formação de sabão (KARA *et al.*, 2018; MEDEIROS *et al.*, 2019). Segundo Medeiros *et al.* (2019) quando o índice de acidez está acima do valor permitido para a transesterificação, nessas condições a matéria-prima requer um processo de refino, que pode inclui etapas de desgaseificação, neutralização, lavagem, desumidificação e secagem. O óleo ou a gordura usada na transesterificação por catálise básica deve conter menos de 0,5% de AGL (REZENDE *et al.*, 2016; KARA *et al.*, 2018; VIEIRA *et al.*, 2018). Segundo Atabani *et al.* (2014) a via básica tem um limite de 3% de teor de AGL e isso pode restringir muito o processo devido às oscilações de mercado e disponibilidade de matéria-prima.

O teor de AGL presentes na matéria prima também está associado à quantidade de umidade. Vieira *et al.* (2018) afirmam que uma umidade maior que 0,25% não é adequada para a reação de transesterificação tradicional. Segundo Boonyuen *et al.* (2018) a presença de água na matéria-prima leva à hidrólise das gorduras e à saponificação. Estas reações acarretam uma diminuição da eficiência do processo por catálise básica, aumento do consumo do catalisador, aumenta a viscosidade, favorece a formação de géis e dificulta a separação do glicerol (CHRISTOFF, 2006).

Geralmente é necessário efetuar um pré-tratamento deste óleo para remover o AGL e a água, com o intuito de evitar a formação de sabão e aumentar o

rendimento da reação de transesterificação por catálise básica (DIB, 2010; SANTIN, 2013; KARA *et al.*, 2018). Uma das formas mais relatadas na literatura é a indicação de um pré-tratamento com ácido, conduzindo a esterificação dos ácidos graxos livres (SILVA, 2011; ATABANI *et al.*, 2014; VIEIRA *et al.*, 2018). Deste modo, utiliza-se a catálise ácida em associação com a catálise básica. Além disso, Dib (2010) também cita o uso do pré-tratamento por meio de métodos enzimáticos, apesar destes requerem o uso de enzimas específicas que acarretam em um alto custo, apresentam a vantagem de que estas enzimas serão menos afetadas pela quantidade de água contida na matéria-prima.

Além disso, em muitos casos, é necessário empregar uma etapa de pré-tratamento, com a finalidade de remover um residual de fósforo, que possa ter permanecido após o processo de degomagem efetuado na planta de extração de óleo. Lôbo *et al.* (2009) afirmam que o fósforo é um típico veneno de catalisadores e, portanto, afeta os conversores catalíticos. Portanto, é um dos principais índices que determinam a qualidade do óleo vegetal.

Em função da planta fabril de produção de Biodiesel ter sido projetada recentemente, esta emprega um processo de pré-tratamento fazendo uso de enzimas (fosfolipases), como pode ser visualizado na Figura 2, em razão de este procedimento ser considerado atualmente um dos mais eficientes. Além disso, também ocorre a neutralização do óleo bruto degomado, com a adição de soda cáustica ou ácido cítrico. Esta etapa do processo tem a finalidade de remover componentes prejudiciais à reação de transesterificação. Rezende *et al.* (2016) acrescentam que há formação de uma borra que é removida por centrifugação, acarretando em um resíduo líquido, também denominado de lisogoma, sendo este o foco de estudo deste trabalho. Em seguida, realiza-se o processo de transesterificação, formando ésteres metílicos (biodiesel) e o glicerol a partir da reação da matéria-prima do óleo/gordura com o álcool na presença de catalisador.

Prossegue-se com o procedimento de separação de fases entre os dois produtos formados, de acordo com Kolhe *et al.* (2017) devido à baixa solubilidade do glicerol nos ésteres metílicos, essa separação geralmente ocorre rapidamente e pode ser realizada com um tanque de decantação ou uma centrífuga, onde ambos seguem para os procedimentos distintos de refinamento. Segundo Coelho (2020) a fase que constitui o biodiesel é formada principalmente por ésteres além do excesso

de álcool e catalisador. A partir desta mistura ocorre o processo de recuperação de álcool, sendo este reciclado de volta ao processo de transesterificação, enquanto o éster metílico produzido é enviado para purificação, conforme N. M. Daud *et al.* (2015) também é conhecido como etapa de lavagem.

O principal objetivo da lavagem de biodiesel é remover os resíduos de glicerol livre, sabão, álcool e catalisador com o intuito de atender às especificações padrão do biodiesel (CHOZHAVENDHAN *et al.*, 2020; SOKAČ *et al.*, 2020). Convencionalmente, segundo Mozaffarikhah *et al.* (2017) a maioria dos processos de produção de biodiesel envolve a etapa de lavagem úmida utilizando água na temperatura entre 50 e 60°C, de acordo com o esquema da Figura 2. De acordo com Brisio (2009) a realização da neutralização na etapa de pré-tratamento, reduz a quantidade de água necessária para o processo e minimiza a tendência à formação de emulsões, sempre que a água de lavagem for adicionada ao biodiesel no processo de purificação. Ainda, segundo o mesmo autor, a água utilizada neste processo é re-circulada até atingir o ponto de saturação, ou então poderá ser acrescentada à massa do sabão.

Logo após, sucede-se o processo de secagem, esquematizado na Figura 2, do qual é obtido o biodiesel refinado/purificado. De acordo Atadashi *et al.* (2011) a secagem do éster alquílico é necessária para atingir os limites rigorosos da especificação do biodiesel na quantidade de teor de água no produto de biodiesel purificado, para seguidamente ser usado imediatamente em motores a diesel ou armazenado com segurança.

O monitoramento da produção e armazenamento de biodiesel é de fundamental relevância para garantir um biocombustível de qualidade, a qual não contenha contaminantes ou resíduos provindos de suas respectivas etapas de produção, em virtude de que a presença de resíduos sólidos no biodiesel pode causar problemas nos bicos, filtros de combustível, problemas de ignição e perda de eficiência do motor (CAVALHEIRO *et al.*, 2020).

2.4 GERAÇÃO DE EFLUENTES DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Como pode ser visualizado na Figura 2, o processo de produção de biodiesel ocasiona a geração de alguns efluentes, entre eles enfatiza-se a água residuária

(lisogoma) provinda da etapa de pré-tratamento da matéria-prima, e a água residuária da lavagem do biodiesel no procedimento de purificação. O foco deste trabalho estará direcionado ao tratamento do lisogoma, em função deste efluente representar para a empresa uma grande preocupação quanto sua melhor destinação. No atual processo de produção de biodiesel da empresa, a água residuária da lavagem do biodiesel é reaproveitada no processo em um ciclo fechado, após passar por um processo de neutralização. Gisi *et al.*(2013) mencionam que a reutilização de águas residuais tratadas no ciclo de produção é uma opção interessante para o gerenciamento da fábrica. Em relação a água residuária do pré-tratamento do óleo de soja (lisogoma) esta é destinada a uma empresa terceirizada que efetua seu respectivo tratamento. Este fato acarreta em um aumento dos custos para a empresa, sendo assim a mesma busca uma forma de tratamento eficiente e economicamente viável, coma finalidade principal de diminuir os custos de produção.

De acordo com informações fornecidas pela empresa, são gerados por dia em torno de 14 mil litros de lisogoma, numa planta com produção máxima de biodiesel de 600 m³/dia. Segundo a ANP, em 2020, a produção de Biodiesel nesta planta fabril foi de aproximadamente 114,9 m³, cuja produção superou a quantidade produzida no ano anterior.

2.5 CARACTERÍSTICAS DE EFLUENTES DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

As características físico-químicas das águas residuárias do biodiesel variam de acordo com as matérias-primas, com a reação escolhida, com o álcool, com o catalisador e com a gestão do processo industrial (PEREIRA, 2017). O efluente do biodiesel tem como principais características a presença de altos níveis de DQO, Demanda Bioquímica de Oxigênio após cinco dias (DBO₅), Sólidos em Suspensão (SS) e óleo e gordura (DAUD, N. M. *et al.*, 2015). De acordo com Pereira *et al.* (2019) essas águas residuais são compostas principalmente de glicerol como fonte de matéria orgânica. Este contaminante também pode conter certas quantidades do solvente empregado na extração do óleo, que no caso do óleo de soja seria o hexano (ATADASHI *et al.*, 2011; PITAKPOOLSIL e HUNSOM, 2014). Além disso,

Gisi *et al.* (2013) menciona que o ciclo de produção da fábrica também é um aspecto que exerce forte influência sobre as características das águas residuais.

Na literatura não se obteve dados referentes às características físico-químicas do efluente oriunda da etapa de pré-tratamento enzimático do óleo de soja da produção de biodiesel (lisogoma), assim como, não se encontrou nenhuma metodologia de tratamento aplicada ou estudada para este caso.

2.6 CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL POR EFLUENTES DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Uma das principais preocupações mundiais atuais é o crescimento da poluição da água por compostos orgânicos, decorrentes das inúmeras atividades humanas industriais, agrícolas e urbanas (MOREIRA *et al.*, 2017). Conforme Holanda *et al.* (2012) as diversas classes de compostos são agressivas aos ecossistemas podendo ser quantificadas através do monitoramento de parâmetros físicos, químicos e biológicos, cujo monitoramento e os estudos dos efeitos combinados tornam-se fundamentais para avaliar os impactos ambientais.

A produção de biodiesel convencional leva à geração de águas residuais altamente poluidoras (MOZAFFARIKHAH *et al.*, 2017). As águas residuais de biodiesel podem ser perigosas para o meio ambiente e não devem ser descartadas em sistemas de esgoto, rios ou lagos sem um tratamento prévio. Veljković *et al.* (2014) evidencia a extrema importância ambiental e econômica do tratamento de águas residuais de biodiesel em razão de seus altos níveis e volume de poluição.

Tendo em vista os contaminantes presentes nas águas residuárias do biodiesel, Gonçalves *et al.* (2017) considera este um efluente altamente tóxico, tornando-o motivo de preocupação emergente. Consequentemente, a exposição humana a esses resíduos perigosos pode causar uma série de irritações e problemas futuros, além destes resultarem em efeitos avassaladores para o meio ambiente, no caso de práticas inadequadas de descarte e manuseio (PRABAKAR *et al.*, 2018).

De acordo com Pereira (2017) o descarte inadequado do efluente do biodiesel pode acarretar o entupimento do sistema devido ao acúmulo de óleo residual. Pitakpoolsil e Hunsom (2014) complementam que os contaminantes presentes nestas

águas residuárias inibem o crescimento da maioria dos microorganismos, dificultando a biodegradação natural. Dentre os contaminantes presentes neste efluente, enfatiza-se o óleo, a qual tem baixa biodegradabilidade no ecossistema natural e este pode prejudicar as funções biológicas no ambiente por um longo tempo (AN *et al.*, 2017).

Como resultado, essas águas residuais não devem ser descartadas sem serem submetidas a um tratamento adequado (MOZAFFARIKHAH *et al.*, 2017). Segundo Costa *et al.* (2018) o efluente do biodiesel exige tratamento para melhorar suas propriedades organolépticas e reduzir os níveis de carga orgânica e toxicidade. Este tratamento deve atender às legislações ambientais, de acordo com a Resolução Brasileira nº 430/2011 (CONAMA).

A extração excessiva de água para irrigação agrícola e para aplicações industriais é uma das principais ameaças aos ecossistemas aquáticos, enquanto o fornecimento de água saudável é um fator crítico condição para o desenvolvimento de setores econômicos que dependem da água. Em resposta a esse problema, recursos hídricos devem ser gerenciados com mais eficiência, sendo uma alternativa viável ambientalmente a aplicação de tratamentos sustentáveis para águas residuais para recuperá-los para fins futuros (GARRIDO-CARDENAS *et al.*, 2019).

2.7 TECNOLOGIAS CONVENCIONAIS DE TRATAMENTO APLICADAS AOS EFLUENTES DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Em virtude das condições adversas causadas pela descarga de águas residuárias no meio ambiente e à preocupação com a saúde pública foram desenvolvidos métodos de tratamento de águas residuais (RAJASULOCHANA e PREETHY, 2016). Prabakar *et al.* (2018) ressaltam que existe uma grande necessidade em tratar resíduos industriais ou para reutilizá-los, reciclá-los e recuperá-los efetivamente devido razões econômicas e/ou ecologicamente. A partir disso, a escolha do melhor tratamento para a recuperação de águas residuais depende do seu objetivo posterior (GARRIDO-CARDENAS *et al.*, 2019).

Bartolomeu *et al.* (2018) afirmam que os processos convencionais de tratamento de águas residuárias tem o intuito de remover sólidos em suspensão, produtos orgânicos biodegradáveis, microorganismos e nutrientes, os quais não

foram projetados para reduzir os poluentes químicos e nem tampouco poluentes químicos emergentes.

O método tradicional de incineração ocasiona problemas de emissão, se as condições de tratamento não forem perfeitamente controladas e, ademais, convenientemente é aplicado somente para soluções concentradas (SIRÉS *et al.*, 2014). Além disso, Pipi (2014) afirma que em função deste processo exigir atingir altas temperaturas para destruir a matéria orgânica, consequentemente é necessário elevado gasto energético.

Os métodos biológicos são os mais utilizados para o tratamento de águas residuárias devido a sua simplicidade, baixo custo e compatibilidade com o meio ambiente (SANTOS *et al.*, 2018). No entanto, as águas residuárias devem apresentar certas características físico-químicas e biológicas para facilitar este tipo de tratamento (PRABAKAR *et al.*, 2018). Gisi *et al.* (2013) indicam o uso de um tratamento aeróbicos para águas residuárias brutas com valores de DQO inferiores 100.000 mg.L⁻¹, e acima deste valor é mais interessante utilizar o tratamento anaeróbico. Gomes (2016) acrescenta que estes processos procuram reproduzir os mecanismos naturais de depuração da matéria orgânica biodegradável.

Mozaffarikhah *et al.* (2017) afirmam que o tratamento biológico da água de lavagem do biodiesel é dificultada em razão da presença do alto teor de óleo e graxa, presente na forma de uma emulsão estável. Assim sendo, a remoção de óleo das águas residuárias é considerado um dos principais desafios das práticas de tratamento. A biodegradabilidade do óleo no ecossistema natural é baixa e componentes oleosos podem prejudicar as funções biológicas no ambiente por um longo tempo. Portanto, é essencial remover o óleo das águas residuais antes da descarga (AN *et al.*, 2017). Segundo Pitakpoolsil e Hunsom (2014) essa abordagem gera grandes quantidades de lodo de baixa densidade e lenta eficiência de decomposição. Na maioria dos casos, é necessário um pré-tratamento físico-químico a montante para obter uma boa eficiência e uma operação eficaz do tratamento biológico (VELJKOVIĆ *et al.*, 2014). A importância das técnicas de pré-tratamento reside em sua capacidade de converter descargas industriais prejudiciais em uma forma utilizável em outros setores (PRABAKAR *et al.*, 2018).

Distintos processos de tratamento foram desenvolvidos para as águas residuárias geradas pela produção de biodiesel por transesterificação catalisada por

álcalis, tais como tratamentos físico-químicos, tratamentos eletroquímicos, tecnologias de oxidação avançada e metodologias de tratamento integrado (VELJKOVIĆ *et al.*, 2014).

Os processos químicos e físicos são procedimentos potenciais alternativos para o tratamento de águas residuárias de plantas de produção de biodiesel (PITAKPOOLSIL e HUNSOM, 2014). Dentre estes tratamentos, destaca-se coagulação/floculação e adsorção, os quais se concentram predominantemente na separação de partículas coloidais presentes nas águas residuárias, podendo ser empregados como processo de pré-tratamento ou pós-tratamento (AHMED *et al.*, 2015). Apesar disso, Sharghi *et al.* (2016) citam o difícil gerenciamento de lodo como a principal desvantagem dos tratamentos físico-químicos.

A adsorção é uma técnica que envolve o uso de vários adsorventes sintéticos e/ou naturais, ainda é eficaz na remoção de metais pesados, óleos e graxa (ISKANDAR *et al.*, 2018). Pitakpoolsil e Hunsom (2014) avaliaram o uso de flocos comerciais de quitosana como adsorvente para a remoção de poluentes das águas residuárias de biodiesel. Sob condições ideais de adsorção (pH inicial de 4,0, dosagem de adsorção a $3,5 \text{ gL}^{-1}$, velocidade de agitação de 300 rpm e tempo de adsorção de 3 h), a redução dos níveis iniciais de DBO, DQO, óleo e graxa foram de 93,6%, 97,6% e 95,8%, respectivamente, obtidas após o quarto ciclo repetitivo de adsorção. O adsorvente pode ser regenerado com NaOH, mas a capacidade de adsorção diminui com o aumento do número de regeneração.

O tratamento de coagulação-floculação também constituiu como pré-tratamento para o tratamento de águas residuárias de biodiesel (DAUD, Z. *et al.*, 2015). Além disso, este procedimento permite o uso de diferentes produtos químicos conhecidos como coagulantes (AHMED *et al.*, 2015). Z. Daud *et al.* (2015) utilizaram o processos de coagulação-floculação para o tratamento de águas residuais de biodiesel, estudando o sulfato de alumínio, cloreto de polialumínio, cloreto férrico e sulfato férrico como coagulantes em diferentes doses. Desta forma, obtiveram que o cloreto de polialumínio foi superior aos demais na dose de 300 mgL^{-1} tendo uma remoção percentual cor, sólidos em suspensão (SS), DQO, óleo e graxa de 95%, 97%, 75% e 97%, respectivamente. Os mesmos autores ainda concluíram que para obter uma melhor porcentagem de remoção de DQO seria necessário um tratamento adicional.

Os métodos eletroquímicos são utilizados para tratamento de águas residuárias, uma vez que envolvem tempos curtos e econômicos de operação (SHARMA e SIMSEK, 2019). Conforme Veljković *et al.* (2014) esta técnica emprega equipamentos simples e apresenta sedimentação rápida. Neste âmbito, enfatiza-se o tratamento eletroquímico por eletrocoagulação, que envolve a eletrodissolução dos ânodos de sacrifício e a formação de produtos hidroximetálicos como coagulantes, enquanto a produção simultânea de hidrogênio no catodo facilita a remoção de poluentes por flotação (AN *et al.*, 2017). Chavalparit e Ongwandee (2009) investigaram a técnica de eletrocoagulação para tratar as águas residuárias de biodiesel, tendo como resultados a redução no nível de DQO, óleo e graxa e SS de 55,43%, 98,42% e 96,59%, respectivamente, nas condições ideais de pH 6,06, tensão aplicada de 18,2 V e tempo de reação 23,5 min.

Ngamlerdpokin *et al.* (2011) realizaram um estudo comparativo de coagulação química e eletrocoagulação para o tratamento de águas residuais de biodiesel, verificando que primeiro processo proporcionou um custo operacional mais baixo em comparação do último procedimento, apesar dos inconvenientes da coagulação química principalmente relacionado com o uso de coagulantes químicos. Já a eletrocoagulação apresentou uma melhor qualidade das águas residuais do que a coagulação química, com exceção dos níveis de DBO.

Atualmente, os processos de separação por membranas vêm sendo aplicados em ampla faixa de aplicações, inclusive no uso de tratamento de efluentes (SHIRAZI *et al.*, 2013). As principais vantagens estão relacionadas a economia de energia, a seletividade, a simplicidade de operação e de aumento de escala (SOUZA, 2010). Mozaffarikhah *et al.* (2017) investigaram o tratamento da água de lavagem de biodiesel empregando três membranas TW30, NE90 e NE70, obtendo as maiores reduções de DBO, DQO e sólidos totais dissolvidos (TDS) de 85,6%, 85,8% e 97,3%, respectivamente, nas condições de estágio único à pressão de 12 bar e vazão de 250 Lh⁻¹ para a membrana TW30. Também verificaram que no teste a 14 bar e 250 Lh⁻¹, a membrana TW30 apresentou a menor tendência de incrustação e declínio de fluxo, seguida a NE90 e NE70, sucessivamente.

Uma especialidade de cada tipo de tratamento reside na sua adequação em termos de fatores ambientais e econômicos (DAUD, N. M. *et al.*, 2015). Rajasulochana e Preethy (2016) mencionam que a maioria das águas residuárias

necessita de mais de um método de tratamento para alcançar boas eficiências de remoção. Gisi *et al.* (2013) analisaram uma estação de tratamento de águas residuárias de biodiesel constituída das fases: adsorção primária/coagulação/floculação/sedimentação, tratamento biológico com a combinação de sistemas de filtro de aeróbico e lodo ativado, processos secundários de floculação/sedimentação. Os resultados obtidos nos testes contínuos mostraram uma porcentagem de remoção de DQO superior a 90% para os dois tipos de águas residuais empregados.

De acordo com os trabalhos citados é possível verificar que cada estudo busca desenvolver uma técnica de tratamento mais eficiente a fim de reduzir os impactos ambientais das águas residuais de biodiesel. Conforme Ngamlerdpokin *et al.* (2011) é difícil realizar a comparação entre os distintos processos, pelo fato que cada estudo baseou-se em fontes distintas de águas residuais de biodiesel, consequentemente com diferentes concentrações de poluentes. Além disso, cada procedimento de tratamentos ou pré-tratamento de águas residuais de biodiesel tem seus próprios benefícios e desvantagens (DAUD, N. M. *et al.*, 2015). Em vista disso, o processo adotado para o tratamento das águas residuárias do biodiesel pela indústria é escolhido em função de sua composição e do objetivo desejado (STOJKOVIĆ *et al.*, 2014). Progressivamente almeja-se o desenvolvimento de abordagens de tratamento mais avançadas e econômicas, com o intuito de atingir bons resultados de operação e recuperação de recursos hídricos (AN *et al.*, 2017). Desse modo, a combinação de tecnologias oferece a possibilidade de aliar as vantagens econômicas e ambientais de cada processo.

2.7.1 Eletrocoagulação

A eletrocoagulação (EC) envolve a geração de coagulantes *in situ*, no qual o ânodo de sacrifício produz agente coagulante, enquanto gases eletrolíticos são gerados no cátodo. Deste modo, o processo de EC envolve três etapas sucessivas: (a) Formação de coagulantes no “eletrodo de sacrifício”, (b) Desestabilização dos contaminantes, suspensão de partículas e quebra de emulsões e, (c) Agregação das fases desestabilizadas para formar flocos (SARAVANAN *et al.*, 2010) Em função disso, a EC tem sido empregada com sucesso para o tratamento de vários efluentes industriais como têxtil, papel, destilaria, fabricação de tintas, remoção de cromo

trivalente, polimento mecânico, remoção de cianeto, indústria de amêndoas e refinaria de óleo vegetal (ASAITHAMBI *et al.*, 2012).

O processo de EC tem atraído grande atenção no tratamento de efluentes industriais devido à versatilidade e compatibilidade ambiental. Essa técnica apresenta algumas vantagens quando comparada aos métodos convencionais, como equipamentos simples, de fácil operação, menor tempo de retenção, redução ou ausência de adição de produtos químicos, rápida sedimentação dos flocos e menor produção de lodo (UN *et al.*, 2009).

Chavalparit e Ongwandee (2009) investigaram a técnica da eletrocoagulação no tratamento de águas residuárias de biodiesel contendo 6020 mgL^{-1} de óleo e graxa. O ânodo de alumínio e o cátodo de grafite foram eficazes na remoção de óleo e graxa em 95% das águas residuais do processamento de biodiesel. As condições ideais foram pH de 6,06, tensão aplicada de 18,2 V e tempo de reação de 23,5 min. Além disso, Ahmadi *et al.* (2013) estudaram a remoção de 6413 mgL^{-1} de óleo e graxa das águas residuais de biodiesel usando eletrocoagulação com eletrodos de ferro. A concentração final de óleo e graxa foi de 1098 mgL^{-1} para uma densidade de corrente ideal de 10 mAcm^{-2} , tempo de operação de 25 min e pH de 7. Também apresentou altas remoções de DQO, reduzindo de 22250 para 1323 mgL^{-1} .

Un *et al.* (2009) verificaram o processo de eletrocoagulação no tratamento de um efluente de refinaria de óleo vegetal, alcançando resultados de 98,9% de remoção de DQO em 90 min a 35 mAcm^{-2} com consumo específico de energia elétrica de $42 \text{ kWh}(\text{kgDQO removido})^{-1}$ no tratamento de um efluente de refinaria de óleo vegetal.

Segundo Asaithambi *et al.* (2012) o sistema de eletrocoagulação assistida por ozônio pode acelerar a remoção de cor e DQO. Este processo foi testado com sucesso para o tratamento de efluentes reais da indústria de destilaria por estes autores. Estes obtiveram a porcentagem máxima de remoção de cor e DQO de 100% e 83%, respectivamente, para uma concentração inicial de DQO de 2500 mgL^{-1} , pH inicial 6 e densidade de corrente 3 mAcm^{-2} . Asaithambi *et al.* (2020) complementam que a estratégia de combinação de processos eletroquímicos com ozônio está ganhando popularidade crescente para uso no tratamento de efluentes.

Behin *et al.* (2015) afirmaram que o processo de eletrocoagulação assistida por ozônio foi realizado com sucesso na descoloração de efluentes sintéticos contendo marrom ácido 214, sendo o método integrado mais bem-sucedido do que a eletrocoagulação e ozonização individual.

Hernández-ortega *et al.* (2010) concluíram que a eletrocoagulação-ozonização combinada mostrou-se um pré-tratamento adequado para os processos biológicos tradicionais, também se mostrou útil como tratamento completo para o lançamento de efluentes industriais nos esgotos municipais, sendo capaz de diminuir a cor e a turbidez das águas residuais em mais de 90% e a DQO em mais de 60%. Também constataram que os resultados da eletrocoagulação são explicados pela coagulação por varredura como mecanismo primário de coagulação, enquanto a ozonização foi capaz de diminuir a carga poluente do efluente. Ainda, os mesmos autores averiguaram que o tratamento biológico sozinho não foi eficaz para o tratamento dos efluentes brutos dessas fábricas, mas em combinação com o processo de eletrocoagulação-ozonização, resultou em um efluente de alta qualidade.

Ressaltas-se que o processo de ozonização está detalhado na seção 2.8.2.

2.8 TECNOLOGIAS DE TRATAMENTO AVANÇADOS APLICADOS AOS EFLUENTES DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Progressivamente almeja-se o desenvolvimento de abordagens de tratamento mais avançadas e econômicas, com o intuito de atingir bons resultados de operação e recuperação de recursos hídricos (AN *et al.*, 2017). Deste modo, os processos avançados de oxidação (POAs) têm sido amplamente estudados para o tratamento de diversos tipos de águas residuais industriais (ARAÚJO *et al.*, 2016; MOREIRA *et al.*, 2017; SILLANPÄÄ *et al.*, 2018; DALARI, 2018). Diferentemente de outros processos convencionais, esta técnica é eficaz na degradação de compostos orgânicos tóxicos e recalcitrantes, o que pode aumentar a biodegradabilidade e reduzir a toxicidade de águas residuárias (BABU *et al.*, 2019; SHARMA *et al.*, 2018).

Os POAs são métodos baseados na geração de radicais livres, sendo o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) o principal objetivo da maioria dos POAs (BARTOLOMEU *et al.*, 2018; FIOREZE *et al.*, 2014; SHARMA *et al.*, 2018). Isso tem relação ao fato que

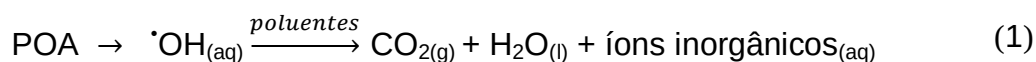
o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) possui um potencial padrão de redução (E°) superior ao das demais espécies oxidantes, correspondente a 2,80 V em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio, com exceção do flúor (DALARI, 2018; NIDHEESH *et al.*, 2018), o qual pode ser verificado pela Tabela 2.

Tabela 2 - Valores do potencial padrão de redução (E°) de espécies oxidantes.

Espécie	E° (V)
Flúor (F_2)	+3,03
Radical Hidroxila ($\cdot\text{OH}$)	+2,80
Ozônio (O_3)	+2,07
Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2)	+1,77
Hipoclorito (ClO^-)	+1,43
Radical Peridroxil ($\cdot\text{HO}_2$)	+1,42
Cloro (Cl_2)	+1,36
Oxigênio (O_2)	+1,23

Fonte: Adaptado de Peres e Lucas (2011).

Em função do elevado potencial de redução que o $\cdot\text{OH}$ possui, isto lhe confere uma característica altamente oxidante, e em quantidade suficiente provoca a mineralização da matéria orgânica a dióxido de carbono, água e íons inorgânicos (SAGGIORO, 2014; NASCIMENTO *et al.*, 2017; PRABAKAR *et al.*, 2018; NIDHEESH *et al.*, 2018), de acordo com a representação da Equação 1. Sirés *et al.* (2014) e Gomes (2016) afirmam que este radical tem a capacidade de degradar a maior parte dos contaminantes orgânicos e organometálicos até a sua completa mineralização.



O $\cdot\text{OH}$ reage de maneira rápida e não seletiva com compostos orgânicos por abstração de hidrogênio, por adição a ligações insaturadas e anéis aromáticos ou por transferência de elétrons (BRITO e SILVA, 2012; MACHULEK *et al.*, 2013; PIPI, 2014; PELLEENZ, 2017). Conforme Nascimento *et al.* (2017) estes radicais reagem de 106 a 1012 vezes mais rápido do que oxidantes alternativos como o O_3 . Estes

mecanismos de formação de radicais dependem de parâmetros específicos do processo e podem ser afetados pelo design do sistema e pela característica da água residuária (MIKLOS *et al.*, 2018).

Em geral, a produção do $\cdot\text{OH}$ pode ocorrer através de reações que resultam da combinação de oxidantes, como o ozônio (O_3) e o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), com radiação ultravioleta (UV) ou visível (Vis), e catalisadores, como íons metálicos ou semicondutores, assim como por diferentes possibilidades de combinações provenientes destes fatores (ARAÚJO *et al.*, 2016; DALARI, 2018; JIMÉNEZ *et al.*, 2019).

Os POAs podem ser classificados em dois processos principais: homogêneos e heterogêneos, ambos os quais podem ser conduzidos com ou sem o uso de irradiação (SOUZA *et al.*, 2010; MACHULEK *et al.*, 2013; SAGGIORO, 2014; SOUSA, 2016), conforme apresentado na Tabela 3. Aqueles que se encontram na mesma fase são denominados processos homogêneos e os de fases distintas são designados de processos heterogêneos, este último caso, geralmente envolvendo um catalisador sólido. Sharma *et al.* (2018) cita que os sistemas que inclui o uso de UV são denominados métodos fotoquímicos, uma vez que a transformação de alguns compostos orgânicos apenas ocorre na presença de energia UV. Segundo Bartolomeu *et al.* (2018) a eficiência dos processos de oxidação tende a ser maximizada quando se considera o uso de um catalisador apropriado.

Tabela 3 – Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados.

Processos	Homogêneos	Heterogêneos
Com Irradiação	O_3/UV	$\text{TiO}_2^*/\text{O}_3/\text{UV}$
	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	$\text{TiO}_2^*/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$
	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	TiO_2^*/UV
	Foto-Fenton	Foto-Eletroquímico
Sem Irradiação	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	Eletro-fenton
	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ (Fenton)	Eletroquímico
	Cavitação	-

*Catalisador suportado.

Fonte: Adaptado de Nascimento *et al.* (2017).

Os diferentes POAs são baseados em reações químicas, fotoquímicas, sonoquímicas e eletroquímicas. Além disso, fundamentam-se em relação ao desempenho e a aplicação quanto à degradação e destruição de poluentes orgânicos persistentes tóxicos (OTURAN e AARON, 2014; ARAÚJO *et al.*, 2016). Deste modo, a escolha do método depende do tipo de contaminante a ser removido (SHARMA *et al.* 2018; JIMÉNEZ *et al.*, 2019). De acordo com Araújo *et al.* (2016), de modo geral, os POAs Fotoquímicos demonstram ser tecnologias mais eficazes que os POAs químicos, em virtude da associação da irradiação UV com agentes oxidantes fortes o que aumenta a capacidade de degradar ou destruir uma alta porcentagem de poluentes presentes; porém este aspecto é dependente das características intrínsecas do efluente em estudo.

Embora os diversos POAs façam usos de vários sistemas reacionais, todos eles compreendem de duas etapas, a formação *in situ* de espécies oxidativas reativas e a reação com contaminantes (MIKLOS *et al.*, 2018). A versatilidade dos POAs quanto aos diferentes processos possíveis para a geração de ($\cdot\text{OH}$), permite uma melhor conformidade com os requisitos específicos para cada tratamento (CHENG *et al.*, 2016). A ozonização, fotocatalise heterogênea e foto-fenton são as técnicas mais frequentemente destacadas na literatura (STOJKOVIĆ *et al.*, 2014).

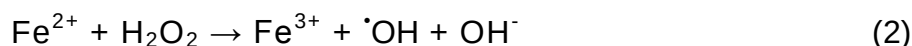
Os POAs heterogêneos fazem uso de catalisadores semicondutores sólidos, sendo utilizado mais frequentemente o dióxido de titânio (TiO_2) (ARAÚJO *et al.* 2016; GARRIDO-CARDENAS *et al.*, 2019), principalmente em função das suas propriedades advindas de sua estrutura cristalina (BRITO e SILVA, 2012), tais como ser fotoestável, na maioria das condições se comporta de maneira insolúvel, e é fácil de ser encontrado (PIPI, 2014; SANTOS *et al.*, 2019). Esta técnica apresenta alguns inconvenientes, essencialmente relacionado as dificuldades de remoção do semicondutor, devido ao pequeno tamanho das partículas (SOUSA, 2016; GARRIDO-CARDENAS *et al.*, 2019).

SANTOS *et al.* (2019) desenvolveram um estudo sobre o uso do fotocatalisador de TiO_2 suportado em resíduos de embalagens de poliestireno e sua aplicabilidade na remoção de mistura binária de corantes alimentares (Eritrosina e Brilliant Blue). O processo $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2(\text{SP})$ removeu 98% de corantes em 180 minutos, reduziu 52,6% de COT e diminuiu o potencial tóxico da solução, nas condições de 150 mg de TiO_2 , 11,2 mmolL^{-1} de H_2O_2 e pH de 5,0.

Atualmente, os POAs são considerados processos físico-químicos eficientes (VELJKOVIĆ *et al.*, 2014), em relação ao ponto de vista técnico, econômico e ambiental (ARAÚJO *et al.*, 2016). Ainda Oturan e Aaron (2014) complementam que estes processos são promissores e ecológicos, tendo a finalidade de remover principalmente poluentes orgânicos persistentes das águas e dos efluentes industriais. Também são caracterizados como processos limpos e não seletivos, os quais são capazes de oxidar os compostos, tanto em fase aquosa como em fase gasosa ou adsorvidos em uma matriz sólida (DALARI, 2018).

2.8.1 Fenton e Foto-fenton

A reação entre o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e íons ferrosos (Fe^{2+}), conhecido como reação de Fenton, consiste em POA fundamentado na reação redox global, demonstrada na Equação 2, em que o $Fe(II)$ é oxidado a $Fe(III)$ e H_2O_2 é reduzido para o íon hidróxido mais o radical hidroxila (NASCIMENTO *et al.*, 2017). Este foi aplicado pela primeira vez para oxidação do ácido maleico (SHARMA *et al.*, 2018). Este método tende a se tornar mais eficaz a mineralização de compostos orgânicos quando é combinado a irradiação com luz ultravioleta, num processo geralmente denominado como reação Foto-Fenton, devido essencialmente à redução fotoquímica do $Fe(III)$ de volta ao $Fe(II)$, o qual está representado na Equação 3.



Os íons ferrosos agem como catalisadores para a decomposição do H_2O_2 em meio ácido, produzindo $\cdot OH$ (SOUZA *et al.*, 2010; SHARMA *et al.*, 2018). A potencialidade do uso do processo Fenton para o tratamento de efluentes se deve principalmente à sua simplicidade (BRITO e SILVA, 2012). Dalari (2018) menciona que a reação de Fenton depende, essencialmente, de três fatores: pH, concentração de H_2O_2 e concentração de Fe^{2+} . A faixa ideal de pH para o processo Fenton é de aproximadamente 2,8–3,0 (PELLENZ, 2017; JAIN *et al.*, 2018), uma vez que há a predominância de íons férricos (Fe^{3+}), o pH deve ser mantido abaixo de 4,0 para

evitar a precipitação de oxi-hidróxidos férricos (BRITO e SILVA, 2012; PIPI, 2014). Segundo Pellenz (2017) é necessário o uso de grandes concentrações de H_2O_2 e de Fe^{2+} , elevando o custo do processo. Além disso, o processo Fenton pode formar subprodutos recalcitrantes que podem inibir a mineralização completa. Da mesma forma, a reação Foto-Fenton também necessita de baixos valores de pH e ainda é preciso remoção do catalisador de ferro após o término da reação (MACHULEK *et al.*, 2013). Estes têm sido amplamente utilizados para o tratamento de águas residuais têxteis (SREEJA e SOSAMONY, 2016).

Vieira *et al.* (2018) investigaram o processo Foto-Fenton quanto ao tratamento de águas residuárias similares as encontradas em postos de gasolina, obtiveram a máxima remoção de DQO de 55,8% nas condições ótimas de pH de 3 e nas concentrações de 100 mmolL^{-1} e $1,0 \text{ mmolL}^{-1}$ para H_2O_2 e Fe^{2+} , respectivamente. Também avaliaram a relação entre estas variáveis, observando que as maiores interações ocorreram entre o pH e a concentração H_2O_2 , e concluíram que a variável pH é um dos principais fatores determinantes na remoção de DQO.

Costa *et al.* (2018) concluíram que o processo clássico foto-fenton não é uma boa alternativa para o tratamento do efluente da produção de biodiesel, devido à formação de complexos de ferro estáveis e solúveis envolvendo certos poluentes orgânicos persistentes presentes nesta matriz. Dessa forma, os mesmos autores desenvolveram um estudo sobre o tratamento de um efluente de biodiesel adicionando ferrioxalato no processo foto-Fenton baseado no uso de radiação solar. Os melhores resultados foram alcançados com $1,0 \text{ mmolL}^{-1}$ de ferrioxalato, permitindo reduzir em 72% a DQO e em 76% a DBO_5 do efluente tratado. Concomitantemente, a toxicidade aguda para *Vibrio fischeri* foi reduzida de 70% para 6%.

Sreeja e Sosamony (2016) desenvolveram um estudo comparativo do processo de Foto-fenton homogêneo e heterogêneo para tratamento de águas residuais têxteis. O processo heterogêneo mostrou as maiores eficiências de remoção em condições ideais (pH 3, dosagem de catalisador o óxido de ferro modificado com cobre 10 mgL^{-1} , dosagem de H_2O_2 150 mM e potência UV 16 W), com remoção de DQO de 62% e remoção de cor de 85%. Para o processo foto-Fenton homogêneo, a remoção de DQO e de cor foi de 47% e 82%, respectivamente. Também verificaram uma menor formação de lodo no processo

foto-Fenton heterogênea quando comparado ao método homogêneo. Dessa forma, de acordo com estes autores, além do fato mencionado anteriormente, o processo heterogêneo também apresenta as vantagens de fácil separação de catalisador da solução e a menor produção de ferro, aspectos favoráveis ao meio ambiente.

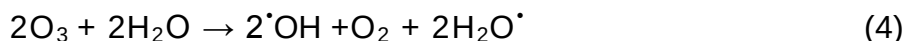
A tecnologia Fenton convencional é limitada pela dosagem externa excessiva tanto de H_2O_2 quanto Fe^{2+} (NAKAGAWA *et al.*, 2016). Portanto, várias tecnologias de Fenton aprimoradas foram desenvolvidas e os métodos eletroquímicos de Fenton são atraentes devido à sua compatibilidade ambiental, facilidade de automação, alta eficiência energética, versatilidade e operação segura em condições amenas (BRILLAS e MARTÍNEZ- HUITLE, 2009), sendo as mesmas detalhadas nas seções 2.8.3 e 2.8.4.

2.8.2 Ozonização

O ozônio molecular (O_3) tem sido empregado comumente para desinfecção e oxidação de poluentes orgânicos para purificação de água potável (SHARMA *et al.*, 2018; MIKLOS *et al.*, 2018). É uma forma alotrópica do oxigênio, caracterizado por ser um gás incolor de odor pungente e apresentar um alto poder oxidante ($E^0 = 2,07 \text{ V}$), conforme verificado na Tabela 2. Souza (2010) ainda acrescenta que o ozônio não é uma fonte intrínseca de poluição. Este pode ser produzido por três técnicas diferentes, sendo elas: exposição do O_2 à luz ultravioleta, eletrólise do ácido perclórico e descarga eletroquímica. Dentre esses processos, este último é o mais utilizado pela maioria dos ozonizadores comerciais principalmente pelo fato de se obter maior taxa de conversão do oxigênio em ozônio com menor custo, também conhecido por efeito corona (ALMEIDA *et al.*, 2004).

Em função da instabilidade em meio aquoso, o ozônio se decompõe rapidamente a oxigênio e espécies radicalares (SAGGIORO, 2014), não formando produtos de decomposição tóxicos (PIPI, 2014). A decomposição do ozônio na água depende do valor do pH, sendo que a medida que o pH aumenta, a taxa de decomposição também aumenta. A meia-vida do ozônio na água é inferior a 1 min a pH 10 (SHARMA *et al.*, 2018). A oxidação da matriz orgânica utilizando O_3 pode ocorrer por meio de rotas diretas (adição eletrofílica) ou indiretas (vias radicais). Um processo que emprega ozônio só é definido como POA quando o ozônio se

decompõe para gerar radicais hidroxila, de acordo com a Equação 4 (MACHULEK *et al.*, 2013).



Como a geração de $\cdot\text{OH}$ via O_3 é relativamente baixa, foram tomadas medidas adicionais para aumentar a produção de $\cdot\text{OH}$, o que levou ao desenvolvimento de POAs à base de ozônio (SILLANPÄÄ *et al.*, 2018). Malakootian *et al.* (2020) também mencionam que isto aumentam a taxa de oxidação de contaminantes, reduz o consumo de ozônio e convertem os contaminantes em espécies menos tóxicas, o que melhora a biodegradabilidade dos subprodutos. Dessa forma, a ozonização pode ser realizada com irradiação UV, com peróxido de hidrogênio e na presença de catalisador (SHARMA *et al.*, 2018; SILLANPÄÄ *et al.*, 2018; MIKLOS *et al.*, 2018; MALAKOOTIAN *et al.*, 2020). Segundo Oturan e Aaron (2014) o acoplamento entre ozônio e H_2O_2 , é denominado de processo de peroxonação, o qual constitui um sistema simples de manusear e possui uma ótima atividade bactericida.

Cruz-alcalde *et al.* (2018) analisaram a tratabilidade das águas contaminadas com pesticidas por meio de ozonização, verificando que a degradação pela combinação de $\cdot\text{OH}$ e O_3 foi mais eficaz do que o ataque solitário de O_3 . Além disso, observaram em bioensaios a incapacidade do ozônio molecular em reduzir a toxicidade do meio e apontaram a importância do $\cdot\text{OH}$ na contribuição no processo de degradação. Os autores evidenciaram que o processo de ozonização sofre interferência de pH e das características da água residuária, como o conteúdo de matéria orgânica e inorgânica.

Jiménez *et al.* (2019) desenvolveu um estudo sobre fotocatalise, processos baseados em Fenton e ozonização, para o tratamento de uma de água sintética, que incluiu tolueno, xileno, naftaleno, fenol, ácidos acético e malônico em uma matriz de água do mar. Entre essas técnicas, a fotocatalise mostrou-se menos eficaz com remoções de COT inferiores a 20% após 4 horas de tratamento. Os melhores resultados foram obtidos nas condições de $4 \text{ gh}^{-1} \text{ O}_3$, $1500 \text{ mgL}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ e pH de 10, onde após 2 horas foi alcançada a remoção de 74% de COT e 78% ácido acético. Essa condição permitiu que o processo de ozonização respondesse pelo menor consumo de energia elétrica por ordem de destruição do composto-alvo em relação ao COT.

Além dos POAs utilizarem oxidantes químicos potentes para reduzir o nível de contaminantes das águas residuárias, esses processos também são capazes de remover odores e atuam como desinfetantes (SHARMA *et al.*, 2018). Entretanto, os POAs apresentam algumas limitações referentes ao alto custo operacional (principalmente energético), disponibilidade em escala adequada, formação de subprodutos de reação, os quais em alguns casos são mais tóxicos e menos biodegradáveis dos que os compostos precursores (BRITO e SILVA, 2012; FIOREZE *et al.*, 2014; ARAÚJO *et al.*, 2016; NASCIMENTO *et al.*, 2017). Conforme Sillanpää *et al.* (2018) a aplicação em larga escala é afetada essencialmente por razões econômicas e à necessidade frequente de operações de manutenção, as quais são interferidas diretamente pelas condições de oxidação, o que incluiu altas concentrações de O_3 ou H_2O_2 e longos tempos de irradiação.

Levando em consideração estas limitações, novas alternativas vêm sendo propostas, com ênfase para o uso de processos fotoeletroquímicos, os quais se têm mostrado eficazes na degradação de poluentes orgânicos persistentes, em tempos de reação relativamente baixos (SAGGIORO, 2014; BARTOLOMEU *et al.*, 2018).

2.8.3 Processos eletroquímicos oxidativos avançados

Os Processos Eletroquímicos Oxidativos Avançados (PEOAs) permitem a geração dos $\cdot OH$ contínua, por meio dos métodos eletroquímicos (BRILLAS e MARTÍNEZ-HUITLE, 2009). Estes processos consistem na aplicação de uma corrente elétrica na solução por meio de um conjunto de eletrodos (PELLENZ, 2017). A passagem da corrente elétrica é responsável pelas diversas reações que ocorrem no meio: a oxidação de compostos, a substituição iônica entre os eletrólitos inorgânicos e os sais orgânicos, com a consequente redução da concentração da matéria orgânica dissolvida na solução e a desestabilização das partículas coloidais por eletrocoagulação (NASCIMENTO *et al.*, 2017). Estes métodos vêm se sobressaindo devido sua compatibilidade, versatilidade, alta eficiência, receptividade da automação e de segurança, e por operarem em condições amenas (pressão e temperatura) (SIRÉS *et al.*, 2014; SOLANO, 2015; ARAÚJO *et al.*, 2016). São métodos emergentes ambientalmente amigáveis que atuam na descontaminação de águas residuais contaminadas com herbicidas tóxicos e persistentes, pesticidas,

clorofenóis, nitrofenóis, bifenilos policlorados e produtos farmacêuticos lixiviados de aterros sanitários, entre outros (OTURAN e BRILLAS 2007; MOREIRA *et al.*, 2017).

Em função da versatilidade, os PEOAs podem ser aplicados a efluentes com DQO na faixa de 0,1 a 100 gL⁻¹. Estes métodos possuem altas taxas de redução dos componentes orgânicos e COT (SIRÉS *et al.*, 2014). Segundo Chaplin (2014) essas tecnologias eletroquímicas têm uma série de vantagens sobre as demais no tratamento de águas residuárias, abrangendo a capacidade de tratar várias classes de contaminantes; produção *in situ* de produtos químicos, construção celular modular e a possibilidade de recuperação de energia. Além disso, os PEOAs possuem uma fácil adaptação e ampliação modular, o que requer pouca manutenção e podem ser facilmente automatizadas (SIRÉS *et al.*, 2014; CHAPLIN, 2019), ademais podem se combinar com métodos convencionais de tratamento de águas residuais para obter uma operação ótima e econômica (SIRÉS *et al.*, 2014, GARCIA-SEGURA *et al.*, 2017).

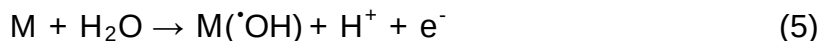
Entretanto, os PEOAs apresentam algumas desvantagens como o alto consumo energético; podem requerer grande tempo de retenção; custo elevado quando comparado aos processos biológicos e formação de subprodutos de reação (ARAÚJO *et al.*, 2016). Sirés *et al.* (2014) também citam a perda de atividade e encurtamento da vida útil do eletrodo por incrustações devido à deposição de material em sua superfície. Um aspecto de extrema relevância para as condições de contorno do processo PEOA é a necessidade de fabricar eletrodos não tóxicos, baratos e com alta área superficial, que tenham uma longa vida operacional e possam operar sem a produção de subprodutos tóxicos indesejados (CHAPLIN, 2019).

2.8.3.1 Oxidação anódica

A oxidação anódica ou oxidação eletroquímica é o processo mais simples e popular dos PEOAs (BRILLAS, 2014; MOREIRA *et al.*, 2017; SANTOS; 2018; STETER *et al.*, 2018). A oxidação dos poluentes orgânicos pode ocorrer diretamente na superfície do ânodo por transferência de elétrons, ou indiretamente através da mediação de algumas espécies eletroativas regeneradas presentes na solução, que atuam como intermediárias para a transferência de elétrons entre o eletrodo e os

compostos orgânicos, como espécies ativas de cloro, O₃, persulfatos e H₂O₂ (COSTA *et al.* 2016; MOREIRA *et al.*, 2017; SANTOS, 2018). Na presença desses processos de oxidação indireta, a oxidação anódica é geralmente denominada de oxidação mediada. As espécies ativas de cloro são os principais agentes empregados no tratamento de águas residuais (MOREIRA *et al.*, 2017). De acordo com Sirés *et al.* (2014) a seleção da técnica depende da natureza e estrutura do material do eletrodo, condições experimentais e composição do eletrólito.

Na oxidação anódica os [•]OH são formados a partir da oxidação da água (equação 5) em um ânodo (M) de alta sobretensão (OTURAN E BRILLAS, 2007; GARCIA-SEGURA, 2015; COSTA *et al.*, 2016; STETER *et al.*, 2018). A eletrogeração dos [•]OH pode ser realizadas em meio ácido ou neutro (PITI, 2014).



Oturan *et al.* (2015) estudaram o tratamento de uma mistura de oito lixiviados de aterros sanitários pelo processo de oxidação anódica. A partir disso, os autores verificaram que este processo se mostrou eficiente na remoção de COT e dos lixiviados de aterros sanitários, obtendo a remoção quase completa (em torno de 98%) dos micropoluentes orgânicos (19 hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, 15 compostos orgânicos voláteis, 7 alquilfenóis, 7 policlorobifenilos, 5 pesticidas organoclorados e 2 éteres difenil polibromados).

No entanto, conforme Panizza e Cerisola (2009) o principal problema da oxidação anódica é a diminuição da atividade catalítica, conhecido como efeito de envenenamento, em razão da formação de uma camada de polímero na superfície do ânodo. Além disso, SIRÉS *et al.* (2014) citam que pode haver a formação de subprodutos halogenados e incrustação de eletrodos.

2.8.3.2 Eletro-fenton e foto-eletro-fenton

Como já foi mencionado, a reação Fenton, descrita pela Equação 2, tem como principal desvantagem o rápido consumo do reagente (mistura de Fe²⁺ e H₂O₂) durante a degradação dos contaminantes orgânicos (PITI, 2014). Com o intuito de minimizar essa desvantagem, surge a possibilidade do processo Fenton ser aplicado

em conjunto com um PEOA, sendo o processo denominado Eletro-Fenton (EF) (SIRÉS *et al.*, 2014; PELLEZZI, 2017). Sirés *et al.* (2014) afirma que o método EF é muito utilizado para o tratamento de águas residuais ácidas.

No processo EF um catalisador de ferro (Fe^{2+} , Fe^{3+} ou óxidos de ferro) é adicionado ao efluente, enquanto o H_2O_2 é gerado eletroquimicamente na superfície do cátodo da célula a partir da redução de O_2 em meio ácido/neutro, conforme a Equação 6 (MOREIRA *et al.*, 2017; WANG *et al.*, 2016) gerando os $\cdot\text{OH}$ em solução, representada na Equação 2 (descrita na seção 2.8.1) (BRILHAS, 2014, NIDHEESH *et al.*, 2018; DOLATABADI e AHMADZADEH, 2019).



A produção e a estabilidade do H_2O_2 dependem de vários fatores, como configuração da célula, propriedades do cátodo empregado e condições operacionais (solubilidade de O_2 , temperatura e pH) (BRILHAS, 2014; SIRÉS *et al.*, 2014). Esta pode ser afetada por reações parasitas, tais como a decomposição química de H_2O_2 , a redução química do H_2O_2 na superfície do cátodo em células eletroquímicas divididas, produzindo um oxidante fraco o radical peridroxila ($\cdot\text{HO}_2$) como intermediário, resultando em uma diminuição o acúmulo de H_2O_2 no sistema (BRILHAS; SIRÉS *et al.*, 2014; MOREIRA *et al.*, 2017). Portanto, o uso de condições operacionais ideais e um material catódico apropriado é fundamental para um aumento na eficiência da degradação orgânica, além de ser benéfica ao processo em razão da diminuição no custo e uma e riscos associados ao transporte de H_2O_2 (SIRÉS *et al.*, 2014; PITI, 2014; SOLANO, 2015; WANG *et al.*, 2016).

Nos PEOAs a degradação de poluentes orgânicos em solução depende de vários parâmetros operacionais, como concentração orgânica inicial, natureza eletrolítica de suporte, densidade de corrente (aplicada ou potencial), taxa de agitação, temperatura e pH (MOREIRA *et al.*, 2017). A densidade de corrente é o parâmetro operacional mais importante do processo EF, uma vez que governa a taxa de geração de H_2O_2 , bem como a taxa de regeneração de Fe^{2+} e, conseqüentemente, a taxa de geração de $\cdot\text{OH}$ da reação de Fenton (Equação 2) (MOREIRA *et al.*, 2017; BIAN *et al.*, 2019). Além disso, esta variável é responsável

durante o tratamento eletroquímico pela maior parte do custo de capital (BIAN *et al.*, 2019).

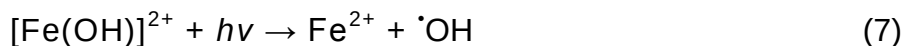
Em geral, a taxa de degradação do processo aumenta com um maior valor de corrente aplicada. Entretanto, a corrente aplicada não pode ser aumentada indefinidamente, uma vez que esta pode promover reações parasitárias, levando à diminuição da eficiência do processo (SIRÉS *et al.*, 2014; OTURAN *et al.*, 2015; MOREIRA *et al.*, 2017). Bian *et al.* (2019) acrescenta que ao dobrar a intensidade de corrente não significa que a taxa de remoção de DOQ evolua proporcionalmente; esta alcança um determinado valor na qual a taxa de aumento da remoção de DOQ ficou menor, conseqüentemente eleva-se o consumo de energia do sistema de eletrólise. Desta forma, deve-se determinar um valor ideal para a densidade de corrente com o intuito de obter os melhores resultados tanto na taxa de remoção quanto na eficiência eletrolítica.

Ahmadzadeh e Dolatabadi (2018) investigaram o tratamento eletro-Fenton na remoção de 2,4- diclorofenol (DCP) em soluções aquosas, obtendo uma remoção de 98,28% sob a condição ótima experimental de pH inicial de 3, 80 mgL⁻¹ de H₂O₂, concentração inicial de 2,4-DCP de 3,25 mgL⁻¹, densidade de corrente de 3,32 mAcm⁻² e distância entre eletrodos de 5,04 cm.

Torres *et al.* (2018) analisaram o tratamento de águas residuais da geração de biodiesel por combinação das técnicas de coagulação/floculação seguido de PEOA. Encontraram uma remoção de 78,5% de COT e a avaliação da toxicidade com *Raphidocelis subcapitata* indicou que as amostras tratadas (IC₅₀72h= 1,66%) apresentaram maior toxicidade crônica quando comparadas às amostras brutas de efluentes (IC₅₀72h = 0,17%). Quanto maior o valor de IC₅₀72h, menos tóxico será o efluente, isso indica que o tratamento proposto foi eficaz para diminuir a carga orgânica e reduzir o impacto ambiental desses efluentes nos corpos d'água.

O processo EF pode ser aprimorado combinando-o simultaneamente com a radiação UV, cujo método passa a ser designado foto-eletro-fenton (PEF) (BRILHAS, 2014). Deste modo, os [•]OH são produzidos a partir da reação de fenton (Equação 2, citada na seção 2.8.1), enquanto que o acúmulo indesejado de íons Fe(III) que desaceleram o tratamento é evitado pela fotólise redutiva das espécies [Fe(OH)]²⁺, representada na Equação 7, com base na reação foto-fenton (Equação 3, apresentada na seção 2.8.1), desse modo regenerando Fe²⁺ (catalisador na

reação de Fenton) e produzindo mais radicais $\cdot\text{OH}$ (BRILLAS *et al.*, 2009; SIRÉS e BRILLAS, 2012, PITI, 2014; BOKARE e CHOI, 2014). A radiação também pode promover a fotólise de alguns intermediários de oxidação (ácidos carboxílicos) ou seus complexos de Fe(III) através da fotodescarboxilação, representada na Equação 08 (PITI, 2014; SIRÉS e BRILLAS, 2014; BOKARE e CHOI, 2014; MOREIRA *et al.*, 2017).



O método PEF pode fazer uso de distintas lâmpadas artificiais que fornecem radiação UVA (λ de 315-400 nm), UVB (λ de 280-315 nm) e UVC ($\lambda < 280$ nm), podendo os poluentes serem degradados por diferentes mecanismos dependendo do comprimento de onda e intensidade da fonte de radiação (MOREIRA *et al.*, 2017).

Os PEF são tecnologias simples e ambientalmente amigáveis que podem ser facilmente ampliadas para o nível industrial utilizando usinas de fluxo de recirculação. Apesar disso, uma das principais limitações associadas a sua aplicação industrial é o alto custo elétrico para a compra das lâmpadas UV. A partir disso, um uso alternativo seria o emprego da irradiação da luz solar, sendo este processo denominado de foto-eleto-Fenton solar (SPEF) (BRILHAS, 2014; SIRÉS *et al.*, 2014; ESPINOZA *et al.*, 2016; MOREIRA *et al.*, 2017). A vantagem de utilizar a luz solar é que esta é uma fonte de energia limpa, renovável e gratuita (PITI, 2014; SIRÉS *et al.*, 2014; SANTOS *et al.*, 2020). Moreira *et al.* (2017) afirmam que ao comparar o SPEF com o PEF usando lâmpadas artificiais de baixa energia, é comum obter uma maior degradação de poluentes no SPEF em função de uma maior intensidade UV da luz solar natural em simultâneo com uma emissão na região visível ($\lambda > 400$ nm).

Solano (2015) realizou um estudo comparativo dos PEOAs no tratamento de efluentes contendo corantes orgânicos de difícil degradação, avaliando os processos EF, PEF e SPEF e oxidação anódica. Diante disso, verificou que os melhores resultados ocorreram no processo PEF, sendo este um método muito promissor.

Espinoza *et al.* (2016) estudaram a degradação do corante AY42 pelo SPEF, concluindo que houve uma descoloração completa e a mineralização da solução aquosa de corante nas condições de densidade de corrente de 50 mAcm^{-2} , $1,0 \text{ molL}^{-1}$ de concentração de Fe^{2+} em um meio eletrolítico de Na_2SO_4 $0,05 \text{ molL}^{-1}$, pH de 3 e temperatura do sistema em 35°C . Além disso, observaram que a mineralização completa depende diretamente da densidade de corrente aplicada, da concentração de Fe^{2+} usada como catalisador e da intensidade da radiação solar.

Steter *et al.* (2018) investigaram o tratamento de efluentes de instalações municipais de tratamento de águas residuais que contêm misturas de parabenos por meio do processo SPEF. Este método produziu uma remoção completa de parabenos em 180 min e 66% de mineralização em 240 min.

2.8.3.3 Fered-fenton

No sistema EF o H_2O_2 é produzido por eletrorredução catódica, com isso a eficiência do sistema EF é muito limitada pela capacidade de eletrocatalise catódica e transferência de massa. Atualmente, muitos estudos para tratamento de efluentes reais adotaram o método de adição de H_2O_2 adicional no processo EF, que é normalmente definido como Fered-Fenton (SHIH *et al.*, 2013; WANG *et al.*, 2020; YE *et al.*, 2016). Este método é considerado uma tecnologia promissora devido à sua operação simples, alta estabilidade e alta taxa de remoção (LU *et al.*, 2022). Wang *et al.* (2019) acrescenta que geralmente o Fered-Fenton é mais econômico do que EF, uma vez que a tensão aplicada/intensidade de corrente para a redução de $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ é menor do que $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ no cátodo.

Nakagawa *et al.* (2016) relataram o uso do processo Fered-Fenton para degradar o material orgânico biorrefratário 1,4-dioxano, no qual verificaram a degradação de 1,4-dioxano em concentrações de 40 e 100 mgL^{-1} para menos de $0,5 \text{ mgL}^{-1}$ em 150 e 360 min, respectivamente.

Shih *et al.* (2013) aplicaram o método de Fered-Fenton para remediar águas residuais de niquelagem eletrolítica, resultando em mais de 95% de DQO foi removido, nas condições de 20 mmolL^{-1} de íons ferrosos, uma densidade de corrente de 190 Am^{-2} e uma dose total de H_2O_2 de 1080 mmolL^{-1} , adicionados continuamente ao longo de 180 min.

Ye *et al.* (2016) estudaram os efeitos dos processos de oxidação eletroquímica, Fered-Fenton e solar Fered-Fenton usando um sistema de fluxo de recirculação contendo uma célula eletroquímica e um fotorreator solar em lixiviados de aterros tratados bioquimicamente. O método de maior sucesso foi o solar Fered-Fenton que alcançou 66,5% de remoção de DQO após 120 min de tratamento utilizando as condições operacionais ótimas de $47 \text{ mmolL}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$, $0,29 \text{ mmolL}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$, pH 3,0 e uma densidade de corrente de 60 mAcm^{-2} . Os mesmos autores ainda afirmam que a geração de radicais hidroxila é potencializado pela introdução de energia solar renovável solar Fered-Fenton.

O desenvolvimento e a experimentação de propostas de tratamento se fazem necessário, a fim de obter uma técnica mais viável e sustentável, específico para cada efluente gerado de diferentes indústrias de processamento (MIKLOS *et al.*, 2018; BRITO *et al.*, 2019). A partir disso, vem se avaliando métodos que envolva a combinação de metodologias de tratamentos de efluentes, uma vez que de forma em geral esta combinação apresenta resultados de desempenho superiores ao emprego da aplicação isolada de uma técnica de tratamento.

2.9 TESTES DE TOXICIDADE

A toxicologia consiste no estudo quantitativo e qualitativo dos efeitos adversos de substâncias químicas ou outros materiais antropogênicos sobre os organismos expostos (DALARI, 2018; BABU *et al.*, 2019). Os testes de toxicidade expõem os organismos representativos durante um período determinado sob várias concentrações de uma ou mais substâncias com o intuito de avaliar os efeitos causados (DALARI, 2018). Karci (2014) e Babu *et al.* (2019) ainda acrescentam que a análise de alguns parâmetros convencionais como sólido total em suspensão, COT, DQO e DBO_5 não é suficiente para avaliar o risco ambiental do poluente para o meio ambiente.

Os ensaios de toxicidade podem ser divididos em dois grupos: agudos e crônicos. Os testes de toxicidade crônica são usados sempre que os testes de toxicidade aguda não são suficientes para caracterizar os efeitos tóxicos avaliados (Gomes, 2016). Os testes de toxicidade crônica têm o objetivo de medir os efeitos de substâncias químicas sobre determinadas espécies por um período que pode abranger parte ou todo o ciclo de vida do organismo teste (DALARI, 2018).

Para avaliar melhor a remoção de poluentes das águas residuais da produção de biodiesel, testes de toxicidade crônica são frequentemente aplicados (TORRES *et al.*, 2018). Além disso, em alguns casos, os subprodutos formados durante o tratamento das POAs das águas residuais podem ser mais tóxicos que o composto original (KARCI, 2014; SHARMA *et al.*, 2018; BABU *et al.*, 2019). Diferentes classes de contaminantes tóxicos podem ser identificados, apesar disso, não é prático nem viável detectar e avaliar a toxicidade de cada produto de transformação e estudar suas respectivas interações. Os ensaios biológicos (bioensaios) podem servir como uma técnica fácil e econômica para a avaliação da bioatividade de produtos, sendo estes adaptados e usados de acordo com as necessidades específicas, dependendo do tipo de contaminante e do método das POAs empregadas no tratamento (SHARMA *et al.*, 2018).

Uma ampla gama de organismos vivos pertencentes a diferentes grupos taxonômicos tem sido utilizada para os testes de toxicidade. Os diferentes organismos empregados incluem bactérias, invertebrados, algas, plantas e peixes (KARCI, 2014; BABU *et al.*, 2019).

Ensaio ecotoxicológico têm sido empregados na avaliação de risco ambiental de diversos processos industriais incluindo a avaliação de resíduos e efluentes, sendo um ferramenta de grande importância para o controle, regulamentação e classificação das substâncias tóxicas quanto ao seu potencial de risco ambiental (Holanda *et al.* 2012) .

Brito *et al.* (2019) estudaram a toxicidade do resíduo tratado de efluentes de biodiesel por processos oxidativos avançados (POAs), verificando que o método de fotólise solar (8 h de exposição solar) foi considerada o melhor tratamento, em razão de sua redução de carga orgânica alcançada (mais de 92%) associada a uma facilidade de operação e uma redução de 100% na toxicidade para embriões de peixe-zebra na faixa de diluição estudada.

Holanda *et al.* (2012) avaliaram a toxicidade aguda da água de lavagem proveniente da purificação de biodiesel metílico de soja por meio de ensaios ecotoxicológicos com a espécie de peixe *Danio rerio*. A partir disso, concluíram que este efluente industrial se enquadra na classificação “muito tóxico” para o peixe *Danio rerio* com uma CL₅₀(48h) média de 13,94%.

Artemia salina (A. salina) é um zooplâncton invertebrado encontrado em uma variedade de sistemas de água do mar, de lagos a oceanos. Este invertebrado é um filtrador não seletivo capaz de ingerir partículas menores que 50 µm de tamanho (HUND-RINKE E SIMON, 2006). Esta espécie filtra uma grande quantidade de água por hora, e, portanto, enfrenta um risco maior de exposição a poluentes em comparação com outras espécies aquáticas (ATES *et al.*, 2015). Além disso, este microcrustáceo apresenta as características de alta produção de prole, eclosão rápida e fácil acessibilidade, tamanho corporal pequeno, simplicidade de cultivo e custo-benefício, considerado um organismo modelo na avaliação de toxicidade (LISH *et al.*, 2019; ZHU *et al.*, 2017).

Seibert *et al.* (2019) verificaram em seu trabalho uma redução de toxicidade, no qual foi realizado ensaios de toxicidade com *Artemia salina*, nas amostras tratadas de um lixiviado de aterro sanitário por um processo integrado PEF 45 min + Sistema biológico 24 h, além de observar uma menor quantidade de subprodutos e um aumento da taxa de biodegradabilidade. Inticher *et al.* (2021) também constataram uma redução de toxicidade por meio de ensaios efetuados com *Artemia salina*, em amostras tratadas de um efluente sintético de pesticidas após a aplicação do tratamento PEF.

3 NEW HYBRID STRATEGY OF THE PHOTO-FERED-FENTON PROCESS ASSISTED BY O₃ FOR THE DEGRADATION OF WASTEWATER FROM THE PRETREATMENT OF BIODIESEL PRODUCTION

Nota: Os resultados deste estudo estão apresentados sob a forma de artigo científico nesta seção.

Fernando H. Borba^{a,*}, Cláudia L. Hahn^a, Ildemar Mayer^a, Daiana Seibert^b, Raíssa E. Guimarães^a, Jonas J. Inticher^a, Camila F. Zorzo^a, Gustavo K. Kreutz^a

^a *Postgraduate Program of Environment and Sustainable Technologies, Federal University of Fronteira Sul, Rua Jacob Reinaldo Haupenthal 1580, 97900-00 Cerro Largo, RS, Brazil*

^b *Postgraduate Program of Chemical Engineering, State University of Maringa - UEM, Av. Colombo, 5790, Maringa, Parana CEP: 87020-900, Brazil*

* *Corresponding author:*

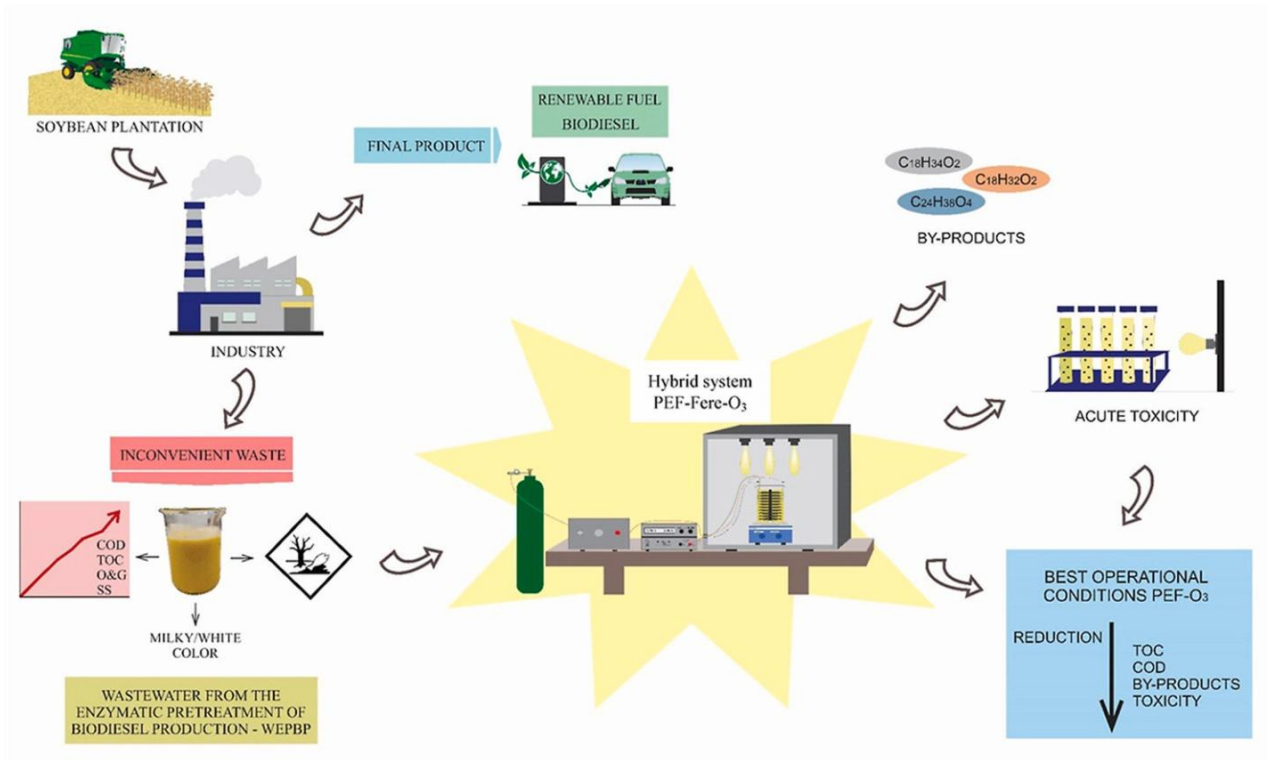
E-mail: fernando.borba@uffs.edu.br (Fernando H. Borba)

Present address: Federal University of Fronteira Sul-UFFS, Rua Jacob Reinaldo Haupenthal, 1580, Sala 104, Bloco dos Professores. Bairro Industrial, 97900- 000, Cerro Largo, RS, Brazil.

HIGHLIGHTS

- Discovery of a strategy for WEPBP purification.
- Break down of long-chain molecular structures by $O_3/H_2O_2/UV-VIS$ followed by EC.
- Performance of standalone, combined and hybrid systems for WEPBP treatment.
- Oleic and linoleic acids were identified by GC-MS in WEPBP samples.
- Toxicity assays of the untreated and treated WEPBP samples were evaluated.

GRAFICAL ABSTRACT



ABSTRACT

The present work aims to fill a scientific gap regarding the treatment of wastewater from the enzymatic pretreatment of biodiesel production (WEPBP), as well as the identification of organic contaminants present in this complex matrix. Different treatment strategies were proposed for the removal of total organic carbon (TOC) and chemical oxygen demand (COD) from WEPBP. The interesting combination of $O_3/H_2O_2/UV-Vis$ and electrocoagulation (EC) process was studied in two setups, with the EC process applied prior to $O_3/H_2O_2/UV-Vis$ and vice versa. Further, the innovative hybrid system based on the photo-Fered-Fenton process with O_3 addition (PEF-Fere- O_3) was preliminarily studied for WEPBP treatment. The hybrid system provided the best results for the WEPBP treatment when the reactor was operated at pH of 4.5, 65 mg $O_3\ L^{-1}$ and 10000 mg $H_2O_2\ L^{-1}$, UV-Vis was used as the irradiation source, and the current intensity of 3.0 A. Removals of 45% of TOC and 68.7% of COD were reached within 45 min. Oleic acid, linoleic acid, and Diisooctyl phthalate (DIOP) were the main organic contaminants identified in the WEPBP as determined by Gas Chromatography–Mass Spectrometry (GC-MS) analysis. Acute toxicity assays with the bio indicator *Artemia salina* were carried out in untreated and treated WEPBP samples, indicating that the PEF-Fere- O_3 treatment decreased the amount of contaminants present in the WEPBP as well as reduced the toxicity levels and increased biodegradability index, suggesting its great potential for the treatment of complex industrial wastewaters.

Keywords: Biodiesel production wastewater; Combined and hybrid systems; Electrochemical oxidation; Ozonation based process; Organic contaminants; Acute toxicity assays.

3.1 INTRODUCTION

Because of the global energy crisis, the use of non-renewable energy sources, and the emission of pollutants into the atmosphere, the development of technologies to produce alternative energy sources has received growing attention (DAUD, Z *et al.*, 2015; VELJKOVIĆ *et al.*, 2014, STOJKOVIĆ *et al.*, 2014). Therefore, in 1977, in Brazil, the first patent on the industrial production of biodiesel fuel was granted (LIM AND TEONG, 2010). This fuel is a mixture of methyl ester with long-chain fatty acids, and its main advantage is in lowering the production of particulate matter, unburned hydrocarbons, and carbon monoxide emissions from engines that use diesel (BOUAID *et al.*, 2012; HAYYAN *et al.*, 2010; KOLESÁROVÁ *et al.*, 2011; LEUNG *et al.*, 2010).

Different feedstock sources can be used for biodiesel production, with animal and vegetable fats being the most common; in particular, soybean oil is used worldwide for this purpose (CAVALHEIRO *et al.*, 2020; PRATAP *et al.*, 2016). Among the different primary techniques employed to produce biodiesel, transesterification is the most common reaction that is used because it yields a large amount of biodiesel in a short time (CHAVALPARIT and ONGWANDEE, 2009; VELJKOVIĆ *et al.*, 2014, STOJKOVIĆ *et al.*, 2014). Aiming to decrease the impurity level and the large amount of free fatty acids while increasing the biodiesel quality, pre-treatment and washing steps are used to improve the soybean oil characteristics (DAUD, Z *et al.*, 2015; NGAMLERDPOKIN *et al.*, 2011).

Enzymatic pre-treatments are usually used by industries in the biodiesel production; however, during this step, a byproduct is generated that is purged by centrifugation, resulting in a yellow wastewater, namely wastewater from the enzymatic pretreatment of biodiesel production (WEPBP), which is the target of this study. In this context, different environmental problems are evidenced, such as the high water consumption and the generation of a complex wastewater, since it is reported that to produce 100 L of biodiesel, 20–120 L of wastewater is produced (CHAVALPARIT and ONGWANDEE, 2009; DAUD, Z. *et al.*, 2015).

In its matrix, the WEPBP possibly presents compounds with low biodegradability such as free fatty acids (oleic and linoleic acids) besides the impurities from the soybean oil. Therefore, efficient treatment processes for

degrading these compounds beyond the conventional techniques that are usually employed are needed. Thus, oxidative species such as the hydroxyl radical ($\cdot\text{OH}$) are an alternative for the efficient oxidation of organic compounds present in the WEPBP because their oxidation can occur by hydrogen abstraction, electrophilic addition, electron transfer, and radical chain reaction mechanisms (BUTHIYAPPAN *et al.*, 2015). Processes based on O_3 can support advance oxidation process because of the high O_3 oxidation potential in an acid medium, which can convert long chain organic compounds into less complex substances, enhancing the biodegradability ratio of WEPBP and even having the potential to reach the mineralization level, where CO_2 , H_2O , and sulfate and nitrate anions are formed (GULYAS *et al.*, 1995; KORPE and RAO, 2021; KUMAR *et al.*, 2021). When combined with H_2O_2 and an irradiation source, the generation of the hydroxyl radical ($\cdot\text{OH}$) is increased by the O_3 decomposition in aqueous solutions, improving degradation of the contaminants (GULYAS *et al.*, 1995; KORPE and RAO, 2021; KUMAR *et al.*, 2021). Many studies reported the application of Advanced Oxidation Processes (AOPs) with O_3 , H_2O_2 , and UV for wastewater treatment, such as for textile wastewater (KOS *et al.*, 2011), laundries (MOZIA *et al.*, 2016; TURKAY *et al.*, 2017), slaughterhouses and swine farming (ALFONSO-MUNIOZGUREN *et al.*, 2021; DOMINGUES *et al.*, 2021; HU *et al.*, 2021; WANG *et al.*, 2017), hospitals (ARSLAN *et al.*, 2014), urban sewage (MALVESTITI and DANTAS, 2018), pharmaceuticals (CHEN and WANG, 2021), and oily organic compounds (DU *et al.*, 2021).

In order to remove contaminants present in the WEPBP (mainly inorganic ions), an electrocoagulation process (EC) with iron electrodes (cathode/anode) was applied. This technique is an efficient method for oily wastewater treatment by destabilizing the oil emulsion into water (CALVO *et al.*, 2003; FARHADI *et al.*, 2012; JAMALY *et al.*, 2015; SHARMA *et al.*, 2020; SHOKRI and FARD, 2022). This process presents the potential to be scaled-up, presenting advantages such as, easy handle, use of simple devices, reduced the environmental impact, generation of less sludge, and consequently, reduced costs related to sludge treatment and disposal (SHARMA *et al.*, 2020; SHOKRI and FARD, 2022).

To maximize the synergetic effects (positive interactions) of $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ –Vis and EC processes, hybrid experiments were performed simultaneously in the same reactor, named photo-fered-fenton process assisted by O_3 (PEF-Fere- O_3). This

strategy allows individual drawbacks related to these processes when they are applied individually to be overcome, consequently increasing the efficiency of contaminant removal and WEPBP treatment. Many researchers reported that the application of hybrid systems based on O_3 and EC for wastewater treatment produced very efficient removal rates (LI *et al.*, 2021). In this study, an O_3 flotation system dissolved by an electrocoagulation membrane was used to treat wastewater, achieving high removal rates of COD (35.22%), aromatic compounds (71.48%), and color (69.44%). Bilińska *et al.* (2019) evaluated an EC and O_3 hybrid system for textile wastewater treatment, achieving more than 95% color removal in 18 min and beyond satisfactory levels of COD, TOC, and toxicity removal. A recent study was performed by Khalifa *et al.* (2021) that analyzed the capacity of a hybrid EC reactor with a ceramic microfiltration membrane and ozonation to treat oily wastewater from the petroleum and gas sector with a very large amount of organic and inorganic pollutants; 53.1% COD removal was achieved.

Therefore, this study aims to evaluate the performance of three strategies for the WEPBP treatment, arranged in the most effective way. The first strategy was based on preliminary tests that were performed to analyze the influence of operational parameters such as solution pH, O_3 and H_2O_2 concentration, and irradiation source in the $O_3/H_2O_2/UV$ -Vis process. The second strategy was based on an advanced oxidation assisted by O_3 oxidation ($O_3/H_2O_2/UV$) applied as a pre- or post-treatment integrated with the EC process, and the third strategy was composed of a hybrid system based on PEF-Fere- O_3 for the WEPBP treatment. The efficiency of the processes was assessed by the COD and TOC removal. The identification of compounds present in untreated and treated WEPBP samples was achieved by using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). Then, acute toxicity tests in invertebrates (*Artemia salina*) were performed to assess the toxicity level of the untreated and treated WEPBP samples. This research is important for the scientific community as well as for the biodiesel industries because, to the best of the authors' knowledge, no works regarding the characterization and treatment technologies for the WEPBP to reduce the negative environmental impact of the improper discharge of this wastewater in water bodies have been found in the literature.

3.2 MATERIAL AND METHODS

3.2.1 Samples, solvents, and reactants

Sulfuric acid (H_2SO_4 , Vetec, 1.5 mol L^{-1}) and sodium hydroxide (NaOH , ALPHATEC, 6 mol L^{-1}) were used to adjust the solution pH. Hydrogen peroxide (H_2O_2 , ALPHATEC, 35%) was used as the oxidizing agent to improve the $\cdot\text{OH}$ production in the treatment strategies. Ultrapure water was produced by a Millipore Direct-Ultrapure water system (MILLIQ[®]).

For the GC-MS analysis, the samples underwent extraction with dichloromethane (CH_2Cl_2 , Sigma Aldrich, Poland, 99.5%, 84.93 g mol^{-1}) and magnesium sulfate (MgSO_4 , Dinâmica, Brazil, 98–102%, $246.48 \text{ g mol}^{-1}$). Analytical grade oleic acid ($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$; $282.46 \text{ g mol}^{-1}$; CAS No: 112-80-1) and linoleic acid ($\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$; $280.45 \text{ g mol}^{-1}$; CAS no: 60-33-3) were purchased from Sigma Aldrich, Poland.

To remove the residual amount of H_2O_2 , before the toxicity test, 36 mg L^{-1} of catalase from bovine liver (lyophilized powder, 2000–5000 units/mg protein, CAS No: 9001-05-2) acquired from Sigma Aldrich was used.

3.2.2 Analytical determination

Organic compounds present in the WEPBP were identified by GC–MS (GCMS-QP2010, SHIMADZU) through an NST 05 MS column composed of dimethyl polysiloxane (95%) and diphenyl (5%) with a coating thickness of 30 m, 0.25 mm, 0.25 μm . The WEPBP sample extraction was performed with $3 \times 20 \text{ mL}$ of CH_2Cl_2 in 40 mL of samples. Then, the organic layer was dried with anhydrous MgSO_4 and concentrated by rotary evaporation (HEI-VAP PRECISION, HEIDOLPH) at $40 \text{ }^\circ\text{C}$. The injector and detector temperature of the GC-MS was set at $300 \text{ }^\circ\text{C}$, with an interface temperature of $300 \text{ }^\circ\text{C}$ and an ionization source temperature of $200 \text{ }^\circ\text{C}$. The initial temperature of the heating ramp was $100 \text{ }^\circ\text{C}$, increasing $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ until $200 \text{ }^\circ\text{C}$, then increased at a rate of $2 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ until $240 \text{ }^\circ\text{C}$, finally increased $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ until $280 \text{ }^\circ\text{C}$ and kept constant for 2 min. For each $1 \mu\text{L}$ sample, an injection with a split ratio of 1:10 He gas and a flow rate of 1.65 mL min^{-1} was

performed. A voltage of 0.88 kV was used, with electron impact ionization at 70 eV for molecular fragmentation and ion production in a mass/electric field (m/z) from 50 to 600. The GC-MS operational conditions were adapted from Seibert *et al.* (2019) and validated with the oleic and linoleic acid stock solutions.

The total organic carbon (TOC) was quantified by a TOC analyzer (SHIMADZU TOC-L series), which performs the TOC analysis by infrared spectroscopy, operating at an oxidative temperature of 680 °C with a limit detection of 4 $\mu\text{g L}^{-1}$. The biochemical oxygen demand (BOD_5) was stated by manometric respirometry, following the OECD-301 F protocol – OxiTop, and chemical oxygen demand (COD) was determined by the closed reflux colorimetric method (RICE and PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 2012). The solution pH was observed using a pHmeter (MS-Tecnopon, mPA-210). The conductivity was measured with a conductivity meter (Digimed DM-32) and the turbidity was measured with a turbidimeter (PoliControl, AP 2000 iR), following a methodology described in Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA *et al.*, 2005). The total dissolved iron (TDI) was measured by total reflection X-ray fluorescence (TXRF) spectrometry (S2 PICOFOX, Bruker AXS Microanalysis GmbH) following the methodology of (ESPINOZA-QUIÑONES *et al.*, 2015). The alkalinity to carbonates, total alkalinity, bicarbonates and carbonates determination was performed according to Standard Methods 2320 B and the total hardness was determined following the Standard Methods 2340 C (APHA *et al.*, 2005).

3.2.3 The $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-Vis}$ process and experimental procedure

The $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-Vis}$ reactor is presented in Supplementary Materials (see Fig. SM1). The $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-Vis}$ reactions were carried out in a batch and closed system, consisting of a medium-density fiberboard (MDF) box with an inner stainless steel coating (50.4 cm $\times$ 62.0 cm $\times$ 43.0 cm) casing equipped with a magnetic stirrer (IKA RH Basic 2), glass (800 mL) and three mixed bulbs of high-pressure Hg (FLC-E40 500 W) for the UV-Vis/ H_2O_2 (λ 400–700 nm). The WEPBP solution was in contact with an O_3 diffusion stone which kept continuous O_3 flows in the system. O_3 was supplied by an Ozonator (O_3 Line) which produces O_3 by corona method fed

with medicinal oxygen. Concentrations of H_2O_2 and solution pH were set according to the established initial condition.

Preliminary tests were performed under varying operational conditions with initial concentrations of O_3 (5, 65, and 90 mgL^{-1}) and H_2O_2 (50, 500, and 1000 mgL^{-1}), solution (2.0, 3.5, 5.8, 7.5 e 10.0) and different UV sources (UVC, UV-Vis and UV-solar), in treatment times of 5, 10, 15, 30, 45 and 60, when samples were withdrawn for the identification of compounds and analytical determination.

3.2.4 Electrocoagulation and the experimental procedure

The electrocoagulation (EC) process reactor is presented in Supplementary Materials (see Fig. SM2). The experimental reactor for Electrocoagulation (EC) process consisted of glass (800 mL), a magnetic stirrer (IKA RH Basic 2), and 10 iron electrodes in a disk shape of 70 mm of diameter and 2 mm of thickness, with 10 mm of electrode gap and effective area between plates of 3.46 cm^2 (see Fig. SM2). An electrical current power supply (Precisão BK/1687B, 20 V), was connected to the electrodes (cathode/anode), and current intensities of 3 A and 6 A were tested. In this work, the EC process was tested as a standalone treatment and as a pre or post-treatment strategy for the $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-Vis}$ process, with samples withdrawn at preset times for the analytical determinations.

When the EC process was tested as the pre-treatment, 750 mL of the WEPBP solution was placed in the reactor after operational parameters adjustment (pH 5.86, 3–6 A, 20 min). After the EC process, the pretreated WEPBP was decanted and only the supernatant was collected for the further $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-Vis}$ test (70 min). When the opposite strategy was studied, the WEPBP solution had the following operational conditions for the $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-Vis}$ treatment: pH 7.5, UV-Vis, 65 mgL^{-1} O_3 , 1000 mgL^{-1} H_2O_2 , 30 min followed by the decant step and further EC (pH 7.8, 3–6 A, 60 min).

3.2.5 Photo-Fered-Fenton- O_3 and the experimental procedure

A hybrid system was also studied for the WEPBP treatment. The hybrid system was based on the simultaneous reaction of the $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-Vis}$ and EC

process. As UV and H_2O_2 from the $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-Vis}$ process and iron release from the EC process with iron electrodes are reacting in this medium, this process was called photo-Fered-Fenton- O_3 (PEF-Fere- O_3). The Fig. SM3 illustrates the hybrid system.

For PEF-Fere- O_3 , the following operational conditions were used: solution pH of 4.5 and 6.5 and different H_2O_2 dosages (0, 1000, 5000, 10000, and 20000 mgL^{-1}). This process was also tested with and without O_3 . Samples were collected at 5, 10, 15, 30, 45, and 60 min for the TOC, COD, and toxicity levels and for determining the intermediary compounds.

3.2.6 Acute toxicity assays

Artemia salina was used as a bioindicator for acute toxicity assays, following the methodology described by (MEYER *et al.*, 1982). Initially, *Artemia salina* cysts were exposed to Meyer solution for 48 h to hatch. The vessel was sorted into a dark and a bright part, where only the larvae that migrate to the bright side were selected for the toxicity tests since they are considered the most resistant. Samples of 5 mL with 10 larvae of *Artemia salina* were used for the tests in dilutions of (20, 40, 60, 80, and 100%) in duplicate, with Meyer solution used as control. After 24 h of exposition, the number of living organisms was accounted and the lethal concentration was estimated by the Trimmed Spearman-Kärber method (HAMILTON *et al.*, 1977).

3.3 RESULTS AND DISCUSSION

3.3.1 WEPBP characterization

The WEPBP is a yellow waste originating from the pre-treatment of soybean oil that is based on an enzymatic process (phospholipases) and raw degummed soybean oil neutralization with caustic soda or citric acid. Other wastewaters produced in this plant, such as washing waters, are reused during the biodiesel production. Nevertheless, to the best of the authors' knowledge, no reports were found regarding technologies capable of treating the WEPBP either for reuse or for discharge into the environment. Around 600 m^3 of biodiesel is produced per day in

this industry, generating 14 m³ liters of WEPBP. This represents a big problem in this industry as well as a big source of environmental contamination. Table 4 presents the WEPBP characterization of untreated WEPBP and PEF-Fere-O₃ treated WEPBP samples.

Table 4 – Characteristics of Untreated WEPBP and PEF-Fere-O₃ treated WEPBP samples.

PARAMETER	UNIT	RAW WEPBP	TREATED WEPBP
Color	mg Pt-Co L ⁻¹	183 ± 9.7	34 ± 1.89
TOC	mg C L ⁻¹	25200 ± 872	13633.2 ± 453
COD	mg O ₂ L ⁻¹	34922 ± 2154	10790.9 ± 689
BOD ₅	mg O ₂ L ⁻¹	3824	2489 ± 174
BOD ₅ /COD	-	0.10	0.23
Conductivity	mS cm ⁻¹	16.28 ± 1.8	28 ± 1.65
Turbidity	NTU	500 ± 37	130 ± 8.1
pH	Sørensen scale	5.86 ± 0.38	8.5 ± 0.26
Temperature	°C	24 ± 2	28.3 ± 1.84
Total Dissolved Iron (TDI)	mg Fe L ⁻¹	1.56 ± 0.12	15.4 ± 0.97
Alkalinity to carbonates	mg CaCO ₃ L ⁻¹	3.83 ± 0.23	–
Total alkalinity	mg CaCO ₃ L ⁻¹	3.83 ± 0.26	–
Bicarbonates	mg CaCO ₃ L ⁻¹	0.80 ± 0.05	–
Carbonates	mg CaCO ₃ L ⁻¹	0.78 ± 0.04	–
Total hardness	mg CaCO ₃ L ⁻¹	4775.5 ± 331	–

It is possible to observe that this wastewater presents high COD and TOC values, indicating the high organic content in the WEPBP, which consequently reduces the dissolved oxygen level, impairing aquatic life if discharged without the correct treatment (DAS *et al.*, 2021).

On the other hand, the biodegradability index (BOD₅/COD) is low; impairing its treatment by biological systems. The high COD and low BOD in wastewaters may

indicate the presence of refractory compounds that harm the microbial activity (DAS *et al.*, 2021; FARHADI *et al.*, 2012). Due to the presence of inhibitor(s) of microbial growth, it can be difficult to degrade biodiesel wastewater naturally (VELJKOVIĆ *et al.*, 2014, STOJKOVIĆ *et al.*, 2014). Therefore, Rekhate and Srivastava (2020) reported that AOPs are able to oxidize recalcitrant organic pollutants, which are persistent in conventional wastewater treatments, besides the potential to improve the biodegradability index of the treated effluent.

There is a scientific gap regarding the characterization and study of the WEPBP. However, there have been studies on wastewater similar to WEPBP related to vegetable oil production and wastewater from other steps in the biodiesel production. Sani *et al.* (2020) characterized the wastewater from palm oil production as a thick brownish liquid with high BOD (25000–65714 mgL⁻¹) and COD (44300–102696 mgL⁻¹) values and a solution pH between 4.0 and 5.0. These authors verified that AOPs presented a high efficiency in the degradation of recalcitrant organic pollutants in the palm oil production wastewater with degradation, mineralization, and color removal percentages of 48–100%, 88–96%, and 90–95%, respectively, when a photo-Fenton process was applied.

Veljković *et al.* (2014) and Stojković *et al.* (2014) evaluated a wastewater from biodiesel production originating in the washing step. These authors reported that the wastewater was a viscous liquid with an opaque white color, with a solution pH of 3.3–11.2 and high COD (11000–590000 mgL⁻¹), BOD (1600–300000 mgL⁻¹), and TOC (1700–40000 mg.L⁻¹) concentrations. Gonçalves *et al.* (2017) characterized this wastewater as opaque with a milky appearance, basic solution pH of 9.7, apparent color of 12775 mg Pt–Co L⁻¹, turbidity of 1350 NTU, total solids of 3440 mgL⁻¹, oils and greases (O&G) of 2095 mgL⁻¹, and high organic content (TOC = 3671 mgL⁻¹ and COD = 17016 mg O₂ L⁻¹). On the other hand, Costa *et al.* (2018) and Brito *et al.* (2019) characterized the wastewater from the washing step of biodiesel production with the following properties: an acidic solution pH of 2.9 and 1.6, turbidity of 1824 and 138.42 NTU, O&G of 1021 and 2237 mgL⁻¹, and COD of 9935 and 24210 mg O₂ L⁻¹, respectively. In addition, Costa *et al.* (2018) highlighted the apparent color of 5571 mg.Pt–Co.L⁻¹ and BOD₅ of 5390 mg.O₂.L⁻¹. Brito *et al.* (2019) also analyzed the conductivity (35620 ± 70 µScm⁻¹) and TOC (40700 ± 570 mgL⁻¹).

These WEPBP features reveal a complex mixture; thus, a suitable treatment should be used in order to remove and degrade the high organic and recalcitrant content from the WEPBP. As previously cited, AOPs are able to degrade and mineralize these compounds even in a complex mixture because the oxidizing species ($\cdot\text{OH}$) generated during this process are unselective and very efficient (PELLENZ *et al.*, 2020). In this regard, different AOP configurations and oxidizing agents were studied to achieve an efficient WEPBP treatment.

3.3.2 Preliminary tests on O_3 , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, and $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ conditions

Preliminary tests were performed to verify the influence of the operational conditions of different processes on the removal of TOC and COD of the WEPBP. The following processes were tested: ozonation (O_3) in different solution pH and different O_3 concentrations, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ with different H_2O_2 concentrations, and $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ with different irradiation sources. The results are presented in Fig. 3.

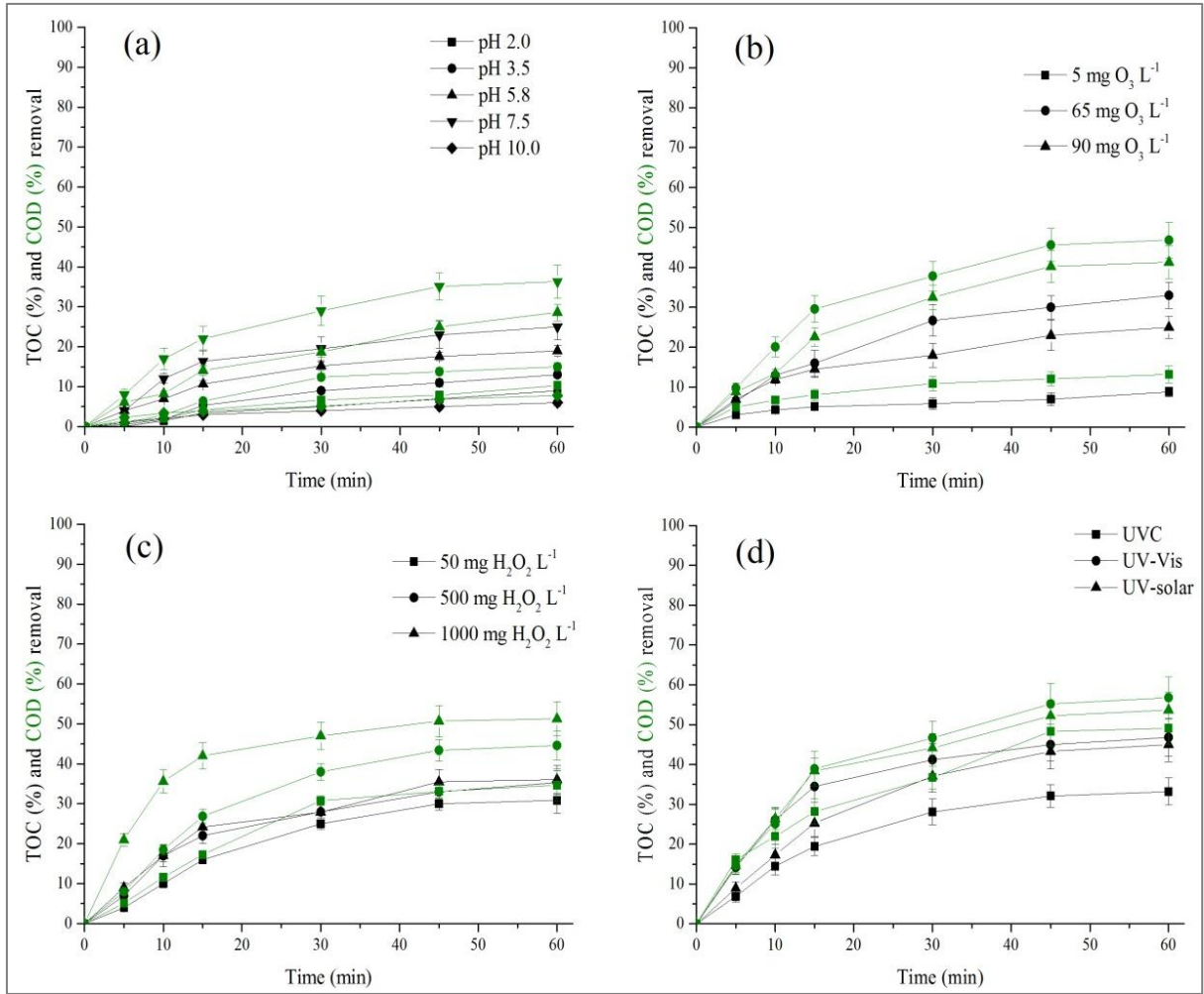


Figure 3 - Preliminary tests for WEPBP degradation by different AOPs treatment strategies on (a) solution pH variation (pH 2.0–10.0) and fixed ozone concentration of $15 \text{ mg O}_3 \text{ L}^{-1}$; (b) Variation of ozone concentration ($5\text{--}90 \text{ mg O}_3 \text{ L}^{-1}$) and fixed solution pH 7.5 ; (c) Introduction of H_2O_2 in different concentration ($50\text{--}1000 \text{ mg H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$) with the following operational conditions: pH 7.5 and $65 \text{ mg O}_3 \text{ L}^{-1}$; (d) $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ process with different UV sources (UVC, UV-Vis and UV-solar) with fixed pH 7.5 ; $65 \text{ mg O}_3 \text{ L}^{-1}$ and $1000 \text{ mg H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$.

The solution pH is a crucial factor when ozonation processes are applied. When an acidic pH is used, the direct ozonation is favored, reacting with primarily organic compounds with unsaturated bonds and reduced functional groups; thus, the direct ozonation is known to be very selective and less efficient than the indirect reaction (MAO *et al.*, 2020; WU *et al.*, 2020). On the other hand, when the ozonation process is carried out in the presence of hydroxide ions (OH^-) (neutral and alkaline medium), these ions induce ozone molecules to yield active oxygen species such as

$\cdot\text{OH}$ that are able to interact with and indirectly degrade organic compounds (ASAITHAMBI *et al.*, 2020; LI *et al.*, 2019). Yang *et al.* (2020) analyzed the $\cdot\text{OH}$ characteristic peak of the ozonation process and reported that in acid conditions, there were no $\cdot\text{OH}$ peaks; thus, in this case, the ozonation process was driven out only by direct reactions. On the other hand, under a neutral or alkaline environment ($\text{pH} = 7\text{--}9$), the $\cdot\text{OH}$ peaks increased with the pH value, indicating that OH^- is important for the initiation radical chain reactions. Therefore, it is suggested that in acidic pH conditions ($\text{pH} = 2.0, 3.5, \text{ and } 5.8$), the ozonation direct reaction was favored, with high selectivity of the oxidizing species, so the removal rates of TOC and COD for the WEPBP were under 30% (see Fig. 3 (a)). With a solution pH of 7.5, it is believed that the amount of hydroxide ions (OH^-) was suitable to form $\cdot\text{OH}$, enhancing the removal of organic content (25.0% of TOC and 36.3% of COD removal). Strong alkaline conditions such as a solution pH of 10.0 may impair the effectiveness of $\cdot\text{OH}$ because the redox potential of $\cdot\text{OH}$ is reduced as the pH is increased (WU *et al.*, 2020). In addition, the presence of a large amount of bicarbonate and carbonate ions in strong alkaline pH ranges is disadvantageous for oxidative processes because the reaction between bicarbonate and carbonate ions and $\cdot\text{OH}$ has a lower oxidation potential, impairing the release of superoxide radicals ($\text{HO}_2\cdot/\text{O}_2\cdot^-$). This does not lead to further acceleration of O_3 decomposition to form $\cdot\text{OH}$, so these species are considered $\cdot\text{OH}$ scavengers (ACERO and VON GUNTEN, 2001). Probably for this reason, the TOC (6.0%) and COD (7.8%) removal rates for a solution pH of 10.0 were low.

Three ozone concentrations were studied, 5, 65, and 90 $\text{mg O}_3 \text{ L}^{-1}$, for the removal of TOC and COD from the WEPBP by the ozonation process with the fixed pH of 7.5 (see Fig. 3 (b)). The O_3 dosage is important for the $\cdot\text{OH}$ production because an increase in the ozone dosage enables its self-decomposition through the indirect reactions, improving the oxidizing potential of the system (ZHAO *et al.*, 2020). Also, greater O_3 concentrations were related to the enhancement of the ozonation process by overcoming mass transfer problems (SEGUNDO *et al.*, 2021). On the other hand, the $\cdot\text{OH}$ production reaches a certain threshold at which the increase in the O_3 concentration will not provide an additional increase in the removal rates (WU *et al.*, 2020; XU *et al.*, 2018). In this regard, Yang *et al.* (2020) addressed two main problems when a large amount of O_3 is used. One is the quenching effect on $\cdot\text{OH}$,

with no oxidative improvements in the system with the increase in O_3 concentration. The second is the O_3 loss and reduced utilization rates in an oversaturated O_3 overflow. These facts were observed when the O_3 concentration increased from 65 to 90 mg O_3 L⁻¹. At the end of 60 min of ozonolysis, both concentrations provided similar removal rates of TOC (33.0%) and COD (46.8%); thus, the intermediate value of 65 mg O_3 L⁻¹ was selected as a suitable ozone dosage.

The $\cdot OH$ generation during an ozonation process can be enhanced by the addition of H_2O_2 (see Fig. 3 (c)). Its addition changes the initiating O_3 decomposition mechanism, where the deprotonated form of H_2O_2 (HO_2^-) accelerates the O_3 decomposition significantly, producing $\cdot OH$ (ACERO and VON GUNTEN, 2001; STAEHELIN AND HOIGNE, 1982). Acero and Von Gunten (2001) reported that in a conventional ozonation process in pure water where OH^- works as the O_3 initiator, two $\cdot OH$ are formed per three molecules of O_3 that are decomposed. However, this rate was increased with the addition of H_2O_2 ; in this case, HO_2^- worked as the O_3 initiator and one $\cdot OH$ was formed for each O_3 molecule that was decomposed, leading to an acceleration of the O_3 -to- $\cdot OH$ process. Nevertheless, an increase in H_2O_2 above a certain value may not improve the oxidation capacity. In fact, an excess H_2O_2 concentration can reduce the degradation percentage by the production of substances such as the hydroperoxyl radical ($\cdot OOH$) instead of $\cdot OH$, which also can capture the existing $\cdot OH$ (ZHANG *et al.*, 2006). On the other hand, a low H_2O_2 concentration may lead to insufficient $\cdot OH$ production (SEIBERT *et al.*, 2019). From the preliminary tests performed, it was observed that a H_2O_2 concentration under 1000 mg H_2O_2 L⁻¹ was insufficient for effectively producing $\cdot OH$. Even the highest H_2O_2 concentration tested in the preliminary tests provided only a TOC removal of 36.1% and a COD removal of 51.3%.

In order to increase the oxidizing and $\cdot OH$ formation potential, the photo-assisted ozone driven process was performed (see Fig. 3 (d)). It has been reported in the literature that ultraviolet irradiation is able to promote O_3 dissociation, inducing a chain reaction to produce strong oxidative active substances such as $\cdot OH$, increasing the oxidative and mineralization potential of small molecular weight organic acids (CHANG *et al.*, 2012; YANG *et al.*, 2020). Yang *et al.* (2020) related the UV irradiation intensity as a key factor in the generation of more $\cdot OH$ by the excitation of ultraviolet light on the O_3 chain reaction for a solution pH of 7.3. It is suggested that

the same occurs when UV-Vis and UV-solar radiation is used, according to the results reported in Fig. 3 (d), where the processes carried out in with a higher intensity irradiation source (UV-Vis and UV-solar) provided larger removal rates, i.e., 46.8% of TOC and 56.8% of COD for UV-Vis and 45.0% of TOC and 53.7% of COD for UV-solar. On the other hand, Segundo *et al.* (2021) discovered that the application of UVC irradiation for a landfill leachate treatment by O_3 -driven processes was not able to increase the O_3 and O_3/H_2O_2 efficiency, which was related to side reactions with H_2O_2 consumption and ascribed to the presence of chromophore groups responsible for the UVC photon absorption, blocking the $\cdot OH$ production. Similar findings were also reported by Pillai *et al.* (2009). Solar radiation is a renewable energy source, inexhaustible, and intermittent, but this factor limits its application in large scale and experimental reproducibility because there is an intensity variability due to weather conditions. Thus, UV-Vis was chosen as the suitable radiation source for the additional experiments, allowing a constant intensity during the treatment that enables its future application in scale-up systems, such as pilot and real scale for wastewater treatment.

3.3.3 Study of combined systems for WEPBP degradation/mineralization

To maximize the performance of the WEPBP treatment, two setups of a combined system were investigated. For this investigation, the experiments were not continuous; the application of the second treatment was carried out with the clarified effluent from the first treatment. The first setup was the application of the O_3/H_2O_2 /UV-Vis as the pre-treatment followed by the electrocoagulation (EC) process, and the second setup was the inversion of the first setup. The O_3/H_2O_2 /UV-Vis operational conditions were as follows: pH of 7.5; 65 mg $O_3\ L^{-1}$; 1000 mg $H_2O_2\ L^{-1}$, and a UV-Vis irradiation source, which were applied according to the best removal rates of TOC (46.8%) and COD (56.8%) achieved in the preliminary tests (Section 3.2). The integration of EC was proposed to increase the initial and/or final reduction of the organic compounds and dissolved inorganic ions from the WEPBP, contributing to the increase in the global efficiency of the combined system. Current intensities of 3 and 6 A were investigated in order to identify the conditions for TOC and COD removal. The dynamics of EC was evaluated by the behavior of

the conductivity, temperature, and solution pH (see Fig. 4 (c)) as a function of the time of electrolysis (0–60 min).

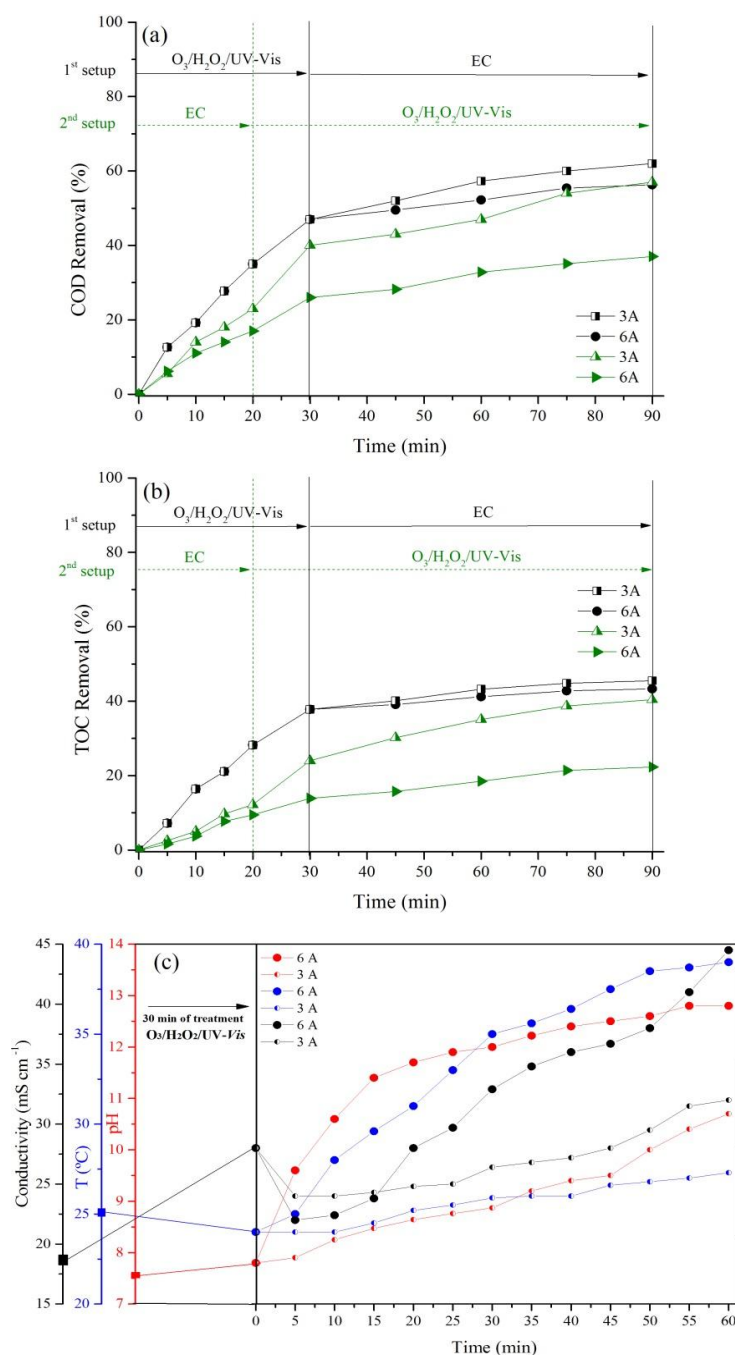


Figure 4 - Combined systems (a) COD removal (b) TOC removal. In the following operational conditions for O₃/H₂O₂/UV-Vis: pH 7.5, 65 mg O₃ L⁻¹, 1000 mg H₂O₂ L⁻¹, irradiation source UV-Vis and EC in current intensity of 3 and 6 A and solution pH 7.5 (c) Monitoring of conductivity, temperature and solution pH in setup 1.

The first setup presented the best performance of the combined systems, potentiating the positive effects of both processes ($O_3/H_2O_2/UV-Vis + EC$ 3A) in the removal of 62% and 45.5% of COD and TOC, respectively, in a treatment time of 90 min. The combination suggested in the first setup probably provided a large amount of $\cdot OH$ which reacted in a not selective way, with the potential to mineralize the organic matter and preferentially break down long-chain molecular structures such as oleic acid ($C_{18}H_{34}O_2 - 282.46 \text{ g mol}^{-1}$) and linoleic acid ($C_{18}H_{32}O_2 - 280.45 \text{ g mol}^{-1}$) into lower mass molecular fragments, such as $C_9H_{18}O_2$ (158 g mol^{-1}), $C_8H_{16}O_2$ (144 g mol^{-1}), $C_7H_{14}O$ (114 g mol^{-1}), $C_9H_{16}O_3$ (172 g mol^{-1}), and $C_9H_{16}O_4$ (188 g mol^{-1}) (HUNG *et al.*, 2005; HUNG and ARIYA, 2007; PFRANG *et al.*, 2014). This enables the destabilization of the colloidal mass, possibly forming flocs by physical reactions of adsorption and/or complexation in the EC process (TEGLADZA *et al.*, 2021) and leading to a satisfactory efficiency in the purification of the WEPBP.

The dynamics of the conductivity, temperature, and solution pH were monitored in the first setup in the initial conditions of the EC process, i.e., current intensity of 3 and 6 A (see Fig. 4 (c)). A drastic increase in the conductivity, temperature, and solution pH was observed for the current intensity of 6 A; this undesired performance may lead to an increase in the molecular hydrogen and oxygen production, which remain concentrated in the electrode surface, leading to an increase of $12.3 \text{ }^\circ\text{C}$ in the temperature (see Fig. 4 (c)). This decreases the ionic transfer between the plates and, consequently, reduces the degradation of the contaminants (ASAITHAMBI *et al.*, 2012; KHALIFA *et al.*, 2021; MUHAMMAD NIZA *et al.*, 2020). In addition, high current intensities may lead to unnecessary energy consumption, consequently, increasing significantly the operational costs of the EC process (ABDULHADI *et al.*, 2019; CHEN *et al.*, 2021).

On the other hand, in the second setup, higher organic matter removal was observed when the $O_3/H_2O_2/UV-Vis$ started, probably related to the larger amounts of $\cdot OH$ generated during this process. However, it is believed that radical scavengers present in the solution, which are not removed during EC, acted to impair the following $O_3/H_2O_2/UV-Vis$, consequently having a negative impact on COD and TOC removal. Considering that a portion of organic matter was already removed during EC, which increased the dispersion of molecules in WEPBP, as observed in Fig. 4 (a) and (b).

Seeking to increase the efficiency of removing WEPBP pollutants, a new treatment strategy was proposed based on a hybrid system employing the $O_3/H_2O_2/UV-Vis$ and EC process in a single step to minimize drawbacks related to these processes when they are applied in a standalone strategy. In this regard, it is believed that the new hybrid strategy brings a new approach, configuration, and nomenclature due to its operational conditions and reactions, namely photo-Fered-Fenton assisted by O_3 (PEF-Fere- O_3), where the presence of iron and H_2O_2 in the solution and their interactions originated the Fenton chain reactions. The Fered-Fenton is an electro-Fenton type where the electrochemical regeneration of Fe^{2+} catalyzes the external addition of H_2O_2 in an undivided electrolytic cell (BRILLAS *et al.*, 2009; WANG *et al.*, 2020).

3.3.4 Study of a hybrid system for WEPBP degradation/mineralization

The hybrid strategy based on Electrochemical Advanced Oxidation Processes (EAOPs) and O_3 support (PEF-Fere- O_3) was carried out in an initial solution pH of 4.5 and 6.5 for COD and TOC removal from the WEPBP. The absence of H_2O_2 and O_3 in this system was also studied (see Fig. 5).

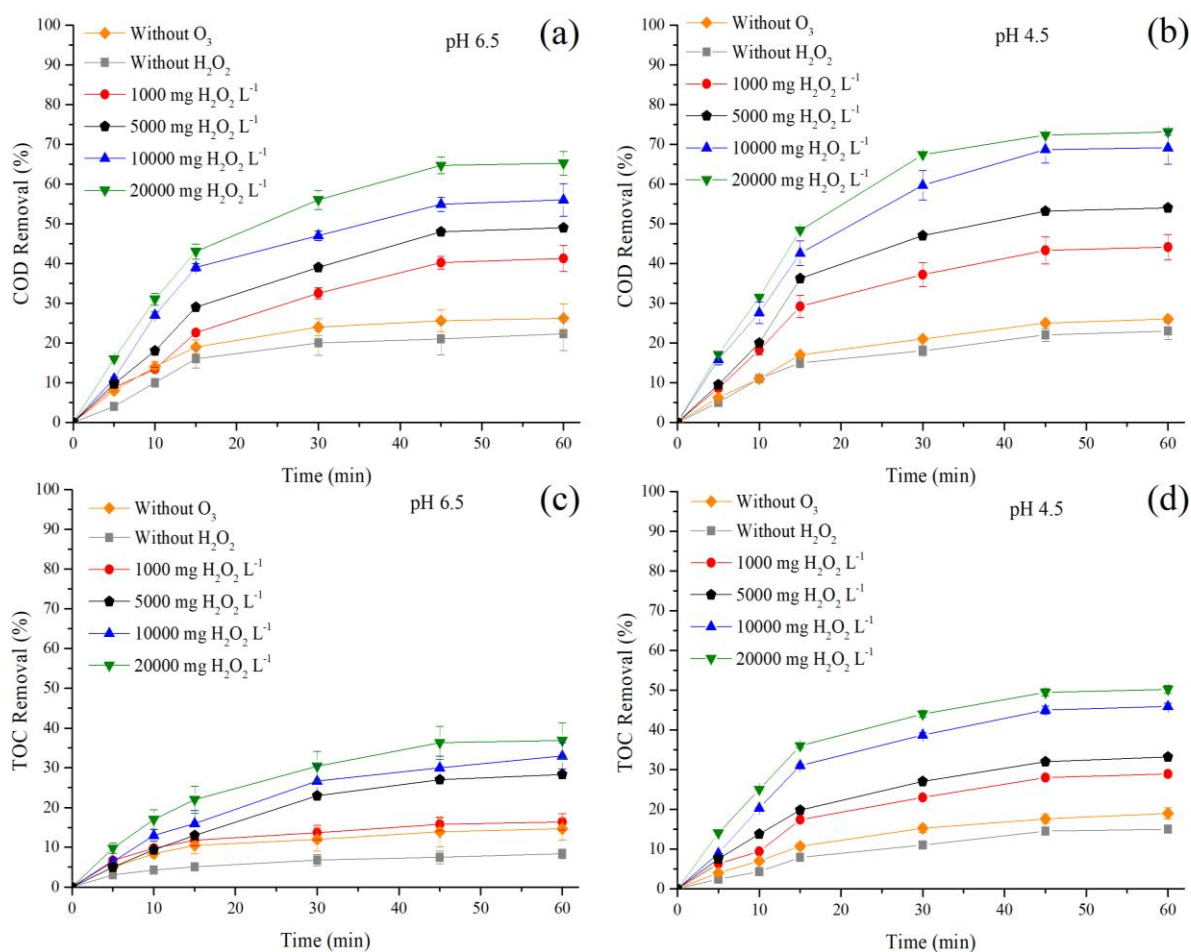


Figure 5 - Hybrid systems PEF-Fere- O_3 (a) COD removal on solution pH 6.5; (b) COD removal on solution pH 4.5; (c) TOC removal on solution pH 6.5; (d) TOC removal on solution pH 4.5. The following operational conditions were fixed: irradiation source UV-Vis; current intensity of 3 A; 65 mg $O_3 L^{-1}$ (for H_2O_2 absence study); 1000 mg $H_2O_2 L^{-1}$ (for O_3 absence study).

The solution pH plays a crucial role in wastewater treatments based on EAOPs, especially the ones based on Fenton's reaction (SEIBERT *et al.*, 2020) because neutral and alkaline conditions present the drawback of iron precipitation, impairing its regeneration for $\cdot OH$ production (SEIBERT *et al.*, 2017). In addition, the $\cdot OH$ production rate is accelerated in acid conditions because the H_2O_2 decomposition to produce the oxidative radicals is enhanced (WU *et al.*, 2020; DONOSO *et al.*, 2021; HEIDARI *et al.*, 2021). On the other hand, it is suggested that $\cdot OH$ is only produced in O_3 systems by indirect oxidation, where from a solution pH of 4.0, O_3 decomposition is started. However, the reaction rate is 3 times higher at a solution pH of 6.0 (STYLIANOU *et al.*, 2016). Therefore, the initial solution pHs of 4.5

and 6.5 were chosen in order to provide suitable operational conditions for both processes (PEF-Fere and indirect O_3 decomposition) employed as a hybrid system.

Even though the O_3 decomposition rate was lower in a solution pH of 4.5 than in a solution pH of 6.5, it is suggested that the larger amount of $\cdot OH$ in a solution pH of 4.5 is probably related to the reactions of the advanced oxidation process, which are favored in acidic conditions. This is supported by the additional $\cdot OH$ produced by the O_3 indirect reaction.

The removal rates are highly dependent on the wastewater characteristics and pollutant concentration, as well as on the configuration and the applied treatments. Regarding the aqueous matrix, the presence of HCO_3^{3-} , CO_3^{2-} , NO_3^{3-} , NO_2^{2-} , Cl^{2-} , Br^- , and natural organic matter may inhibit or improve the treatment efficiency by the generation of oxidative species or scavengers of oxidative radicals (LADO RIBEIRO *et al.*, 2019). Costa *et al.* (2018) verified that the presence of certain inorganic ions (Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} ,) in a washing wastewater from biodiesel production can compromise the performance of a photo-Fenton process because they can precipitate iron, generate nonphotoactive soluble iron complexes, or act as $\cdot OH$ scavengers.

Regarding the external addition of oxidants, the higher concentrations of H_2O_2 improved the hybrid system. As the WEPBP is a complex matrix, many compounds can react with the oxidants and act as radical scavengers, such as natural organic matter, ClO_3^- , and BrO_3^- . The formation of ClO_3^- and BrO_3^- can be reduced through the addition of suitable amounts of H_2O_2 so that it can react with free chlorine (ClO^-) to inhibit the formation of ClO_3^- and reduce the bromate formation because by the addition of H_2O_2 , OBr^- and $HOBr$ are consumed after O_3 decomposition (ASGHAR *et al.*, 2022; WANG *et al.*, 2013). The negative effect caused by natural organic matter in the EAOP reactions can also be reduced by the addition of H_2O_2 , since the amount of $\cdot OH$ produced by O_3 and H_2O_2 decomposition is increased because H_2O_2 increases the speed of the reaction of O_3 activation to form $\cdot OH$ (AL-KDASI *et al.*, 2004; ASGHAR *et al.*, 2022). It was reported that at high O_3/H_2O_2 ratios, the distribution of the dissolved organic matter is changed into more hydrophilic and low molecular weight compounds that exhibit low reactivity with $\cdot OH$; thus, excess hydroxyl radicals are desirable (CHEN *et al.*, 2022; TUBIĆ *et al.*, 2011; WU and ENGLEHARDT, 2015). Therefore, the experiments carried out with a high H_2O_2

concentration ($20000 \text{ mg H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$) presented the higher COD and TOC removals (73.1% (see Fig. 5-b) and 50.2% (see Fig. 5-d), respectively), while the experiments where only O_3 or H_2O_2 were employed resulted in removal rates of about 25% for COD and 12% for TOC in a solution pH of 4.5, which was the most efficient (see Fig. 3a–d). Nevertheless, the highest H_2O_2 concentration used did not produce significant removal rates when compared with the concentration of $10000 \text{ mg.H}_2\text{O}_2.\text{L}^{-1}$ with removals of COD (69.1%) and TOC (45.9%). For this reason, the concentration of $10000 \text{ mg H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$ was selected as the most suitable for the WEPBP treatment by the hybrid system PEF-Fere- O_3 . The excess H_2O_2 probably reacted with $\cdot\text{OH}$ to cause undesirable side reactions, generating less reactive species (HEIDARI *et al.*, 2021).

Usually, COD removal rates are faster than TOC rates because the removal of TOC is associated with solution mineralization, and the remaining refractory organic compounds and low molecular weight compounds hamper its removal (CAÑIZARES *et al.*, 2009). This fact was also reported by Donoso *et al.* (2021), who suggested that the initial organic matter present in wastewater is easily mineralized but the remaining low molecular weight compounds require more time for its complete mineralization.

The hybrid system presents the highest COD and TOC removal rates from the WEPBP, with the reactor operating with a solution pH of 4.5, $65 \text{ mg O}_3 \text{ L}^{-1}$, UV–Vis irradiation source, $10000 \text{ mg H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$, and a current intensity of 3 A. Removals of 69.1% of COD and 45.9% of TOC within 60 min of the reaction were achieved (see Table 4). However, the removal rates achieved in 45 min under the same operational conditions were very similar, i.e., 68.7% and 45.0% of COD and TOC removal, respectively. Thus, taking into consideration the economic viability of the process, 45 min is a suitable reaction time for the WEPBP treatment. Based on these conditions, the effectiveness of the hybrid process was evaluated based on the toxicity level and by-products generated during the reaction in order to better evaluate the environmental risk of the treated and untreated WEPBP samples.

3.3.5 Toxicity assays and GC-MS analysis of untreated WEPBP and PEF-Fere-O₃ treated samples

The untreated WEPBP samples and PEF-Fere-O₃ treated samples for 5, 15, 30, and 45 min were evaluated by GC-MS analysis in order to identify the organic compounds, such as the oleic and linoleic acids that are the main fatty acids present in soybean oil.

Soybean oil was the feedstock used in the biodiesel production plant under study. Thereby, it is expected that some soybean constituents would be present in the WEPBP. The main constituents of soybean oil are fatty acids (HILL *et al.*, 2008; HE and CHEN, 2013). The oil is basically formed by the mixture of the following five fatty acids: 10.7% palmitic, 3.9% stearic, 22.8% oleic, 50.8% linoleic, and 6.8% linolenic (PRATAP *et al.*, 2016). In addition, the soybean oil composition may change according to the soybean type, location, climate, and agricultural practices (HE and CHEN, 2013; ANWAR *et al.*, 2016).

Oleic and linoleic acids were the main fatty acids present in the WEPBP because they are found in soybean oil at higher concentrations. Although these acids present nutritional values, they can be harmful when consumed in large amounts or discharged in the environment (CARRILLO PÉREZ *et al.*, 2012; CURY-BOAVENTURA *et al.*, 2006). Thus, the WEPBP needs to be treated appropriately before being discharged or they may contaminate the water and adversely impact the public health and ecosystem because both of them are classified as endocrine disrupting chemicals (EDCs) by the Environmental and Protection Agency – US (US. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA, 2012). High amounts of oleic acid are toxic and are related to neurodegeneration (ALVES *et al.*, 2020). Cury-Boaventura *et al.* (2006) confirmed that linoleic acid was more hazardous to human peripheral blood lymphocytes than oleic acid but also reported that both provoked loss of membrane integrity, DNA fragmentation, chromatin condensation, and phosphatidylserine externalization with the potential to cause cell death.

Besides the identification of fatty acids, Diisooctyl phthalate (DIOP), which is also listed as an EDC (US. ENVIRONMENTAL, PROTECTION AGENCY - USEPA, 2012), was detected in the WEPBP samples and possibly has an anthropic origin. This substance is usually used as plasticizers to improve the mechanical flexibility of

various products (HUANG *et al.*, 2021). Wang *et al.* (2021) reported that compounds that are listed as EDCs have adverse effects on human health, including malformations on the reproductive system, reproductive hormone abnormalities and reduced sperm production, cardiovascular disease, and allergic disease. Phthalates have the potential to be biosynthesized in nature because they have been identified in root exudates and essential oils from a large number of different plant species, algae, bacteria, and fungi (HUANG *et al.*, 2021). ZhiHui and Peng (2012) detected DIOP (52.1%) and di(2-ethylhexyl)phthalate (41.0%) in *Lilium brownie* roots, and Shanab *et al.* (2010) identified phthalates in *Eichhornia crassipes*. Therefore, it is believed that the presence of DIOP in WEPBP samples could be related to the soybean oil storage conditions, the enzyme used in the pre-treatment of biodiesel production, the reagents used in the production of soybean oil until the pre-treatment step, and the possibility that the pesticides used in soybean crops may persist.

The hybrid system PEF-Fere-O₃ was able to reduce the amount of oleic acid and linoleic acid as well as DIOP when compared with the WEPBP raw sample, presenting an alternative for the treatment of fatty acids and phthalates.

Besides the analysis of the transformation by-products, biological tests using micro-crustaceans *Artemia salina* were performed to evaluate the acute toxicity of untreated samples and WEPBP samples treated by PEF-Fere-O₃ under the following conditions: solution pH of 4.5, 65 mg O₃ L⁻¹, UV-Vis irradiation source, 10000 mg H₂O₂ L⁻¹, and current intensity of 3 A. *Artemia salina* is a species of brine shrimp that is widely used in toxicity tests because it is able to take in small pollutants (ASADI DOKHT LISH *et al.*, 2019; HUND-RINKE and SIMON, 2006). Zhu *et al.* (2017) reported that this species can filter large amounts of water per hour, presenting the potential to be exposed to many water contaminants. Thus, the mortality of 10 *Artemia salina* specimens in five different dilutions (20–100%) of raw and treated WEPBP samples and the lethal concentration (LC₅₀) are reported in Table 5.

Table 5 - Mortality fractions of 10 *Artemia salina* populations exposed to five different dilutions of untreated and treated WEPBP samples by PEF-Fere-O₃.

Samples	Mortality of 10 <i>Artemia salina</i>					LC ₅₀ (%)	Confidence interval
	100%	80%	60%	40%	20%		
Raw WEPBP	10	8	7	0	0	57.21	50.77-60.65
PEF-Fere-O ₃ – 05 min	10	4	3	3	3	80.47	65.57-67.43
PEF-Fere-O ₃ – 15 min	10	7	5	3	1	53.63	40.94-70.25
PEF-Fere-O ₃ – 30 min	7	1	2	2	2	91.85	84.31-100.06
PEF-Fere-O ₃ – 45 min	7	0	0	1	1	93.36	87.02-100.17

No mortality was observed for the control group (Meyer solution); thus, the survival criterion of 24 h has been met. All organisms died when exposed to the WEPBP raw samples and samples after 5 and 15 min of PEF-Fere-O₃ treatment (see Table 5). The WEPBP untreated samples of 60, 80, and 100% were highly toxic to *Artemia salina* (LC₅₀ = 57.21). Short treatment times (5 and 15 min) were not sufficient to decrease the toxicity level of the WEPBP samples, probably because the toxic contaminants were still not oxidized. However, from 30 min of the PEF-Fere-O₃ treatment on, the mortality of *Artemias* decreased, increasing the LC₅₀ percentage, suggesting that the [•]OH generated during the process was able to attack and transform toxic compounds in substances with a lower toxicity level. This is in agreement with the works of Inticher *et al.* (2021) and Seibert *et al.* (2019), who reported that in EAOPs, the toxicity level for *Artemia salina* decreased with increasing treatment time.

On the other hand, mortality was not observed for WEPBP untreated samples with a concentration of 20% and 40%, but the PEF-Fere-O₃ treated samples at these concentrations still caused at least one death in the *Artemia* population. This fact can be explained by the amount of chlorinated by-products remaining and the residual oxidant species. GilPavas *et al.* (2020) reported that after 30 min of an advanced electro-oxidative process, the treated sample were toxic to *Artemia salina* due to the presence of organochlorinated substances and secondary oxidants that remained in solution. Nevertheless, the general toxicity level of the WEPBP treated samples was

decreased, reaching a LC50 of 93.36% after 45 min of the PEF-Fere-O₃ treatment. In this condition, an increase in the biodegradability index (BOD₅/COD) from 0.10 to 0.23 was observed.

3.4 CONCLUSION

The discharge of industrial wastewater without proper treatment presents the potential for environment pollution, negatively impacting different ecosystems. WEPBP is a complex matrix, and its impact on the environment is not completely known. Conventional wastewater treatment, usually based on biological systems is not able to efficiently treat it. Therefore, AOPs were employed for its treatment, and the treatment strategy and suitable operational conditions were investigated. A combined O₃/H₂O₂/UV–Vis and EC treatment and a hybrid system based on PEF-Fere and O₃ processes were tested for the degradation and mineralization of the WEPBP. The hybrid system PEF-Fere-O₃ presented the most suitable treatment performance, providing removals of 45.0% of TOC and 68.7% of COD within 45 min of treatment under the following operational conditions: solution pH of 4.5, 65 mg O₃ L⁻¹, UV–Vis irradiation source; 10000 mg H₂O₂ L⁻¹, and current intensity of 3 A. Under this condition, it was possible to reduce the acute toxicity levels, as evaluated by the bio indicator *Artemia salina*, by using the hybrid strategy PEF-Fere-O₃. The full characterization and identification of other organic compounds in the WEPBP as well as the reaction intermediates is a goal of future research. The hybrid system PEF-Fere-O₃ was able to improve the biodegradability index of the WEPBP, demonstrating its potential to be used prior to a biological step.

ACKNOWLEDGMENTS

The author F.H Borba thanks the support of Brazilian National Council for Scientific and Technological Development (CNPq– Edital 09/2020) for the research productivity and research project grant. To Foundation for Research Support of the State of Rio Grande do Sul (FAPERGS– Edital PqG 05/2019) and to the Federal University of Fronteira Sul (UFFS – Edital de fomento à pesquisa com ênfase na Pós-graduação),

for the financial support of this study. D. Seibert thanks to the National Council for the Improvement of Higher Education (001-CAPES).

SUPPLEMENTARY MATERIAL

LIST OF SUPPLEMENTARY FIGURES

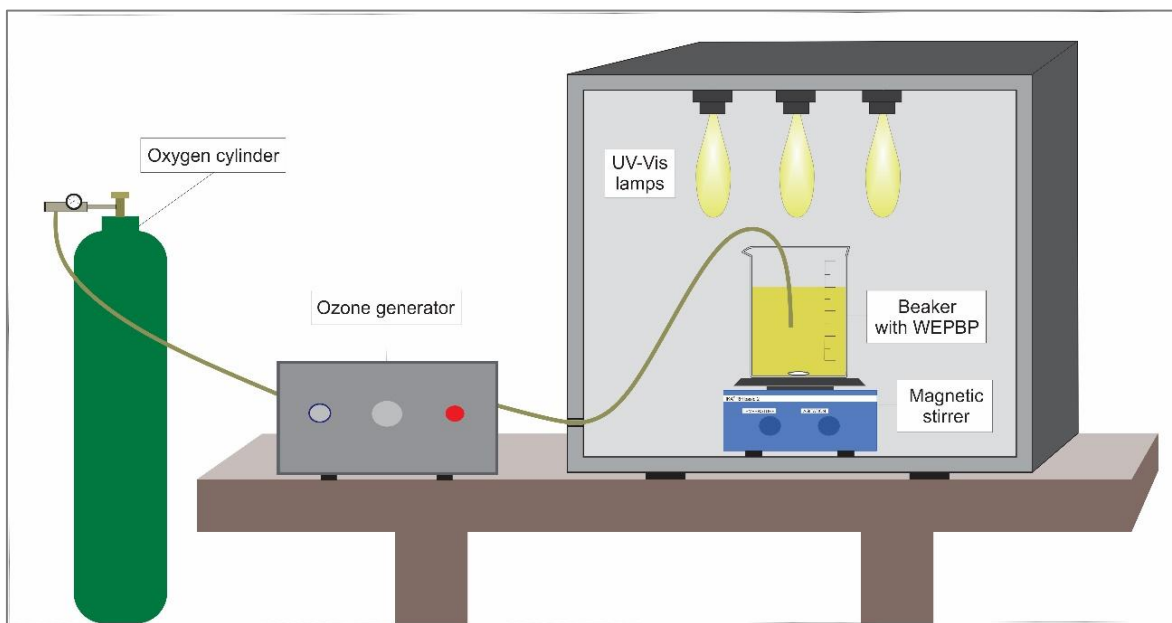


Figure SM1 – Scheme of the experimental module for the $O_3/H_2O_2/UV-Vis$ process.

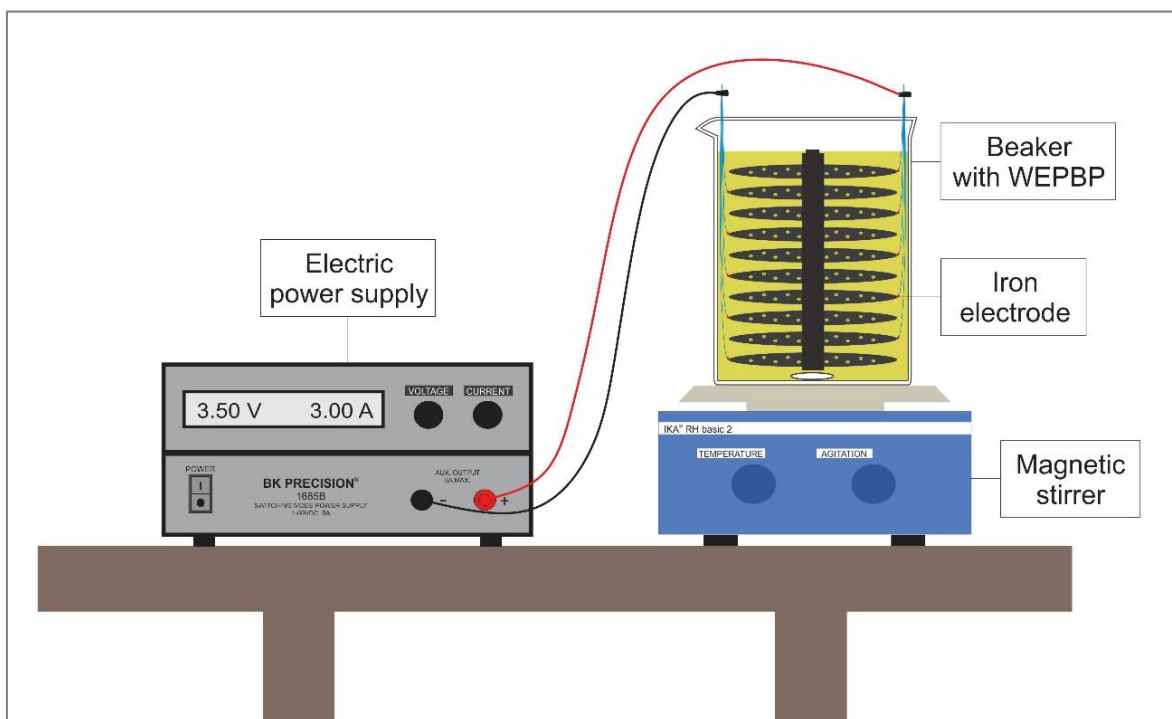


Figure SM2 – Scheme of the experimental module for the Electrocoagulation (EC) process.

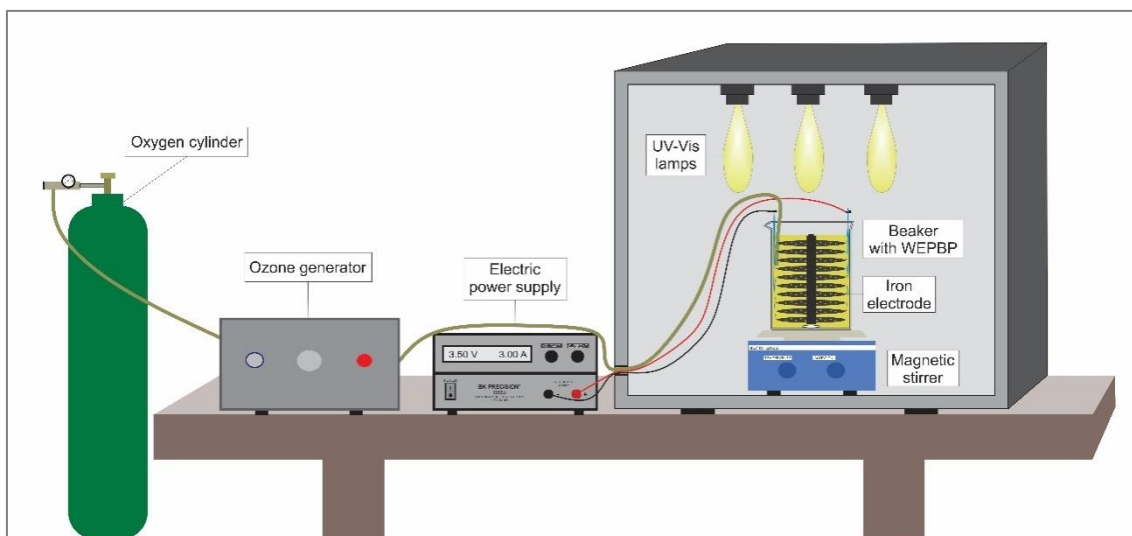


Figure SM3 - Scheme of the experimental module for the PEF-Fere-O₃ process.

REFERÊNCIAS

- ABDULHADI, B.A., KOT, P., HASHIM, K.S., SHAW, A., KHADDAR, R.A. Influence of current density and electrodes spacing on reactive red 120 dye removal from dyed water using electrocoagulation/electroflotation (EC/EF) process. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 584, p. 012-035, 2019.
- ACERO, J.L., VON GUNTEN, U. Characterization of Oxidation processes: ozonation and the AOP O_3/H_2O_2 . **American Water Works Association**.v. 93, p.90–100, 2001.
- ADEWALE, P.; DUMONT, M.; NGADI, M. Recent trends of biodiesel production from animal fat wastes and associated production techniques. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 45, p. 574-588, 2015.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). Informações de mercado. Atualizado em 26 de Maio de 2020. Disponível em:< <http://www.anp.gov.br/producao-de-biocombustiveis/biodiesel/informacoes-de-mercado>>.Acesso em 30 de maio de 2020.
- AGHBASHLO, M.; DEMIRBAS, A. Biodiesel: hopes and dreads. **Biofuel Research Journal**, v. 3 (2), p. 379–379, 2016.
- AHMED, Y.; YAAKOB, Z.; AKHTAR, P.; SOPIAN, K. Production of biogas and performance evaluation of existing treatment processes in palm oil mill effluent (POME). **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 42, p. 1260–1278, 2015.
- ALFONSO-MUNIOZGUREN, P., GOMES, A.I., SAROJ, D., VILAR, V.J.P., LEE, J. The role of ozone combined with UVC/ H_2O_2 process for the tertiary treatment of a real slaughterhouse wastewater. **Revista de Gestão Ambiental**. v. 289, p.112480, 2021.
- ALGHAMDI, S. S.; KHAN, M.A.; EL-HARTY, E.H.; AMMAR, M.H.; FAROOQ, M.; MIGDADI, H.M. 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, 2018.
- AL-KDASI, A., IDRIS, A., SAED, K., GUAN, C.T. Treatment of textile wastewater by advanced oxidation processes – A review. **Glob. Nest**. v. 6, p.222–230,2004.
- ALMEIDA, E.; ASSALIN, M. R.; ROSA, M. A. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos. **Química Nova**, v.27, p.818- 824, 2004.

ALMEIDA, T. S. **Estudo da reação de transesterificação de óleo de soja e pinhão-mansão por metanólise e etanólise empregando diversos catalisadores.** 108 f. 118 p. Dissertação (Mestre em Engenharia Mecânica), Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira/SP, 2016.

AHMADI, S. SARDARI, E.; JAVADIAN, H. R.; KATAL, R.; SEFTI, M.V. Removal of oil from biodiesel wastewater by electrocoagulation method. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 30 (3), p. 634–641, 2013.

ALVES, J. L.; FIGUEIRA, A. S. C.; SOUTO, M.; LOPES, I. L.; DIONÍSIO, J. C.; QUINTA-FERREIRA, R. M.; QUINTA-FERREIRA, M. E. Oleic acid enhances the production of reactive oxygen species in neuronal tissue. **Energy Reports, The 6th International Conference on Energy and Environment Research - Energy and environment: challenges towards circular economy**. v. 6, p. 885–890, 2020.

AN, C.; HUANG, G.; YAO, Y.; ZHAO, S. Emerging usage of electrocoagulation technology for oil removal from wastewater: A review. **Science of The Total Environment**, v. 579, p. 537–556, 2017.

ANGELO, J.; ANDRADE, L.; MADEIRA, L. M.; MENDES, A. An overview of photocatalysis phenomena applied to NO_x abatement. **Journal of Environmental Management**, v. 129, p. 522-539, 2013.

ANWAR, F., KAMAL, G.M., NADEEM, F., SHABIR, G. Variations of quality characteristics among oils of different soybean varieties. **Journal of King Saud University - Science**, v. 28, n. 4, p. 332–338, 2016.

APHA, AWWA, WEF, 2005. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, twenty-first ed. Washington, DC.

ARAÚJO, K. S.; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B.; GRANATO, A. C.; MALPASS, G. R. P. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Rev. Ambient. Água**, vol. 11(2), p. 388-398, 2016.

ARSHAD, M.; BANO, I.; KHAN, N.; SHAHZAD, M. I.; YOUNUS, M.; ABBAS, M. IQBAL, M. Electricity generation from biogas of poultry waste: An assessment of potential and feasibility in Pakistan. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 81, p. 1241–1246, 2018.

ARSLAN, A., VELI, S., BINGÖL, D. Use of response surface methodology for pretreatment of hospital wastewater by O₃/UV and O₃/UV/H₂O₂ processes. **Separ. Purif. Technol.** v. 132, p.561–567, 2014.

ASAITHAMBI, P.; GOVINDARAJAN, R.; YESUF, M.B.; SELVAKUMAR,P.; ALEMAYEHU, E. Enhanced treatment of landfill leachate wastewater using sono(US)-ozone(O₃)–electrocoagulation(EC) process: role of process parameters on color, COD and electrical energy consumption. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 142, p. 212–218, 2020.

ASAITHAMBI, P.; SUSREE, M.; SARAVANATHAMIZHAN, R.; MATHESWARAN, M. Ozone assisted electrocoagulation for the treatment of distillery effluent. **Desalination**, v. 297, p. 1–7, 2012.

ASGHAR, A., LUTZE, H.V., TUERK, J., SCHMIDT, T.C. Influence of water matrix on the degradation of organic micropollutants by ozone based processes: a review on oxidant scavenging mechanism. **J. Hazard Mater**, v.429, p.128189,2022.

ATABANI, A. E. A study of production and characterization of Manketti (*Ricinodendron rautonemii*) methyl ester and its blends as a potential biodiesel feedstock. **Biofuel Research Journal**, v. 4, p. 139 – 146, 2014.

ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; AZIZ, A. A. Biodiesel separation and purification: A review. **Renewable Energy**, v. 36, n. 2, p. 437–443, 2011.

ATES, M; DANIELS, J.; ARSLAN, Z.; FARAHB, I.O.; RIVERAC, H.F.E. Comparative evaluation of impact of Zn and ZnO nanoparticles on brine shrimp (*Artemia salina*) larvae: effects of particle size and solubility on toxicity. **Environ. Sci. Process. Impact**, v.15, pp. 225-233, 2013.

BABU, D. S.; SRIVASTAVA, V.; NIDHEESH, P.V.; KUMAR, M.S. Detoxification of water and wastewater by advanced oxidation processes. **Science of The Total Environment**, v. 696, p. 133961, 2019.

BALAMURUGAN, T.; ARUN, A.; SATHISHKUMAR, G. B. Biodiesel derived from corn oil – A fuel substitute for diesel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 94, p. 772–778, 2018.

BARTOLOMEU, M.; NEVES, M. G.; FAUSTINO,M. A.; ALMEIDA, A. Wastewater chemical contaminants: remediation by advanced oxidation processes. **Photochemical & Photobiological Sciences**, v. 17, n. 11, p. 1573–1598, 2018.

BEHIN, J. ; FARHADIAN, N.;AHMADI, M.; PARVIZI,M. Eletrocoagulação assistida por ozônio em um reator aerotransportado retangular: aplicação na descoloração de corante ácido. **J. Eng. de Processo de Água**, v.8, págs. 171 – 178, 2015.

BEZERRA, F. N. R. Dependência externa e (in)sustentabilidade da matriz energética brasileira entre 1970 e 2014. **Planejamento e políticas públicas**, v.53, p. 1-53, 2019.

BHANGU, S. K.; GUPTA, S.; ASHOKKUMAR, M. Ultrasonic enhancement of lipase-catalysed transesterification for biodiesel synthesis. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 34, p. 305–309, 2017.

BIAN, X.; XIA, Y.; ZHAN, T.; WANG, L.; ZHOU, W.; DAI, Q.; CHEN, J. Electrochemical removal of amoxicillin using a Cu doped PbO₂ electrode: Electrode characterization, operational parameters optimization and degradation mechanism. **Chemosphere**, v. 233, p. 762–770, 2019.

BIBIN, C.; KIARE, K. ; BASKAR, K. ; SHARMA, J.A. Performance analysis of a diesel engine fueled with *punnai oil* methyl ester and its diesel blends. **International Journal of Trendy Research in Engineering and Technology**, v. 2, n. 3, p. 6, 2018.

BIBIN, S.; GOPINATH, S.; ARAVINDRAJ, R.; DEVARAJ, A.; KRISHNAN, S. G.; JEEVAANANTHAN, J.K.S. The production of biodiesel from castor oil as a potential feedstock and its usage in compression ignition Engine: A comprehensive review. **Materials Today: Proceedings**, v. 33, p. 84-92, 2020.

BILINSKA, L., BLUS, K., GMUREK, M., LEDAKOWICZ, S. Coupling of electrocoagulation and ozone treatment for textile wastewater reuse. **Chem. Eng. J.**, v. 358, p. 992–1001, 2019.

BOKARE, A. D.; CHOI, W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 275, p. 121–135, 2014.

BOONYUEN, S.; SMITH, S. M.; MALAITHONG, M. ; PROKAEW, A.; CHERDHIRUNKORN, B.; LUENGNARUEMITCHAI, A. Biodiesel production by a renewable catalyst from calcined Turbo jourdani (*Gastropoda: Turbinidae*) shells. **Journal of Cleaner Production**, v. 177, p. 925–929, 2018.

BOUAID, A., EL BOULIFI, N., MARTINEZ, M., ARACIL, J. Optimization of a two-step process for biodiesel production from *Jatropha curcas* crude oil. **Int. J. Low Carbon Technol.**, v. 7, p. 331–337, 2012.

BOZ, N.; DEGIRMENBASI, N.; KALYON, D. M. Transesterification of canola oil to biodiesel using calcium bentonite functionalized with K compounds. **Applied Catalysis B. Environmental**, v. 138–139, p. 236–242, 2013.

BP Statistical Review of World Energy 2019 | 68th edition. Bob Dudley Group chief executive June 2019.. Disponível no caminho: < <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2019-full-report.pdf>>. Acessado 30 de maio de 2022.

BRAGA, E. A. S. **Caracterização das águas de lavagem provenientes da etapa de purificação da produção de biodiesel de óleo de tilápia**. 129 f. Tese (Doutorado em Saneamento ambiental), Universidade Federal do Ceará, Fortaleza/CE, 2012.

BRASIL. Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005 publicada no DOU nº 053, de 18/03/2005. 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, 17 de março de 2005.

BRASIL. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Complementa e altera a resolução nº 357/2005. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a resolução no 357, de 17 de março de 2005, do CONAMA, 13 de maio de 2011.

BRILLAS, E. A Review on the Degradation of Organic Pollutants in Waters by UV Photoelectro-Fenton and Solar Photoelectro-Fenton. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 25 (3), p. 393-417, 2014.

BRILLAS, E.; MARTÍNEZ-HUITLE, C.A. **Synthetic diamond films: Preparation, electrochemistry, characterization and applications**. Wiley, Hoboken, 2009.

BRILLAS, E., SIRE, I., OTURAN, M.A. Electro-fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. **Chem. Rev.**, v. 109, p.6570–6631, 2009.

BRISIO, A. G. B. **Proposta para aproveitamento de água de lavagem do biodiesel nos poços injetores de água em campos de Petróleo onshore**.

Dissertação (Mestrado em Tecnologia) Faculdade de Tecnologia e ciências, Salvador/BA, 2009.

BRITO, G. F.; OLIVEIRA, R.; GRISOLIA, C.T.; GUIRRA, L.S.; WEBER, I.T.; ALMEIDA, F.V. Evaluation of advanced oxidative processes in biodiesel wastewater treatment. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 375, p. 85–90, 2019.

BRITO, N. N. De.; SILVA, V. B. M. Processos Oxidativos Avançados e sua aplicação ambiental. **Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, n.3, v.1, p.36-47, 2012.

BUTHIYAPPAN, A., AZIZ, A.R.A., DAUD, W.M.A.W. Degradation performance and cost implication of UV-integrated advanced oxidation processes for wastewater treatments. **Rev. Chem. Eng.** v.31, p. 263–302, 2015.

CADÓ, R. G.; MAINARDI, L. A.; VASCONCELLOS, N. J. S.; RODRIGO SALAZAR, F. S. Gestão de produção de biodiesel e avaliação da coagulação/floculação no tratamento de efluente do processo de fabricação. **Disciplinarum Scientia**, v. 15 (2), p.159-174, 2014.

CALVO, S.L., LECLERC, J.-P., TANGUY, G., CAMES, M.C., PATEMOTTE, G., VALENTIN, G., ROSTAN, A., LAPICQUE, F. An electrocoagulation unit for the purification of soluble oil wastes of high COD. **Environ. Prog.** v.22, p.57–65, 2003.

CAÑIZARES, P., PAZ, R., SÁEZ, C., RODRIGO, M.A. Costs of the electrochemical oxidation of wastewaters: a comparison with ozonation and Fenton oxidation processes. **J. Environ. Manag.** v.90, p. 410–420, 2009.

CAPODAGLIO, A. G.; CALLEGARI, A. Feedstock and process influence on biodiesel produced from waste sewage sludge. **Journal of Environmental Management, Sustainable waste and wastewater management.**, v. 216, p. 176–182, 2018.

CARRILLO PEREZ, C., CAVIA CAMARERO, M. DEL M., ALONSO DE LA TORRE, S. Antitumor effect of oleic acid; mechanisms of action, 2012 A review. **Nutr. Hosp.**, v.27(6), p.1860–1865, 2012.

CASTRO. L. S.; BARAÑANO. A. G. Aplicação de CaO oriundo da casca de ovo de galinha para a produção de biodiesel: uma revisão. **Perspectivas da Ciência e Tecnologia**, v.10, p 182-201, 2018.

CAVALHEIRO, L. F.; MISUTSU, M. Y.; RIAL, R.C.; VIANA, H.; OLIVEIRA, L.C.S. Characterization of residues and evaluation of the physico chemical properties of

soybean biodiesel and biodiesel: Diesel blends in different storage conditions. **Renewable Energy**, v. 151, p. 454–462, 2020.

CHANG, E.-E., LIU, T.-Y., HUANG, C.-P., LIANG, C.-H., CHIANG, P.-C. Degradation of mefenamic acid from aqueous solutions by the ozonation and O₃/UV processes. **Separ. Purif. Technol.**, v. 98, p. 123–129, 2012.

CHAPLIN, B. P. Critical review of electrochemical advanced oxidation processes for water treatment applications. **Environmental Science: Processes & Impacts**, v. 16, n. 6, p. 1182–1203, 2014.

CHAPLIN, B. P. The Prospect of Electrochemical Technologies Advancing Worldwide Water Treatment. **Accounts of Chemical Research**, v. 52, n. 3, p. 596–604, 2019.

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, 2009.

CHEN, H., WANG, J. Degradation and mineralization of ofloxacin by ozonation and peroxone (O₃/H₂O₂) process. **Chemosphere**, v. 269, p. 128775, 2021.

CHEN, P., MU, Y., CHEN, Y., TIAN, L., JIANG, X.-H., ZOU, J.-P., LUO, S.-L. Shifts of surface-bound [•]OH to homogeneous [•]OH in BDD electrochemical system via UV irradiation for enhanced degradation of hydrophilic aromatic compounds. **Chemosphere**, v. 291, p. 132817, 2022.

CHEN, R.F., WU, L., ZHONG, H.T., LIU, C.X., QIAO, W., WEI, C.H. Evaluation of electrocoagulation process for high-strength swine wastewater pretreatment. **Separ. Purif. Technol.**, v. 272, p. 118900, 2021.

CHENG, M.; ZENG, G.; HUANG, D.; LAI, C.; XU, P.; ZHANG, C.; LIU, Y. Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 582–598, 2016.

CHOZHAVENDHAN, S.; SINGH, M.V. P.; FRANSILA, B.; KUMAR, R.P.; DEVI, G.K. A review on influencing parameters of biodiesel production and purification processes. **Current Research in Green and Sustainable Chemistry**, v. 1–2, p. 1–6, 2020.

COELHO, F. L. L.; SANTOS, I. O.; PAIXÃO, D. C.; LHAMAS, D. E. L. Estudo do processo de produção do Biodiesel obtido a partir de óleo de fritura residual e sebo

bovino utilizando a transesterificação etílica básica. **Braz. J. of Develop.**, Curitiba, v. 6, n.5, p.28836-28843, 2020.

COLOMBO, K.; ENDERA, L.; SANTOS, M.M.;BARROS, A.A.C. Production of biodiesel from Soybean Oil and Methanol, catalyzed by calcium oxide in a recycle reactor. **South African Journal of Chemical Engineering**, v. 28, p. 19–25, 2019.

CORDERO-RAVELO, V.; SCHALLENBERG-RODRIGUEZ, J. Biodiesel production as a solution to waste cooking oil (WCO) disposal. Will any type of WCO do for a transesterification process? **A quality assessment. Journal of Environmental Management**, v. 228, p. 117–129, 2018.

COSTA, N.M., SILVA, G.D., MARSON, E.O., RICHTER, E.M., MACHADO, A.E.H., TROVO, A.G. 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, 2018.

CHRISTOFF, P. **Produção de biodiesel a partir do óleo residual de fritura comercial. Estudo de caso: Guaratuba, litoral paranaense**. 83 f. Dissertação (mestrado em engenharia) Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento/Instituto de Engenharia Do Paraná, Paraná/PR, 2006.

CRUZ-ALCALDE, A.; SANS, C.; ESPLUGAS, S. Priority pesticide dichlorvos removal from water by ozonation process: Reactivity, transformation products and associated toxicity. **Separation and Purification Technology**, v. 192, p. 123–129, 2018.

CURY-BOAVENTURA, M.F., GORJÃO, R., DE LIMA, T.M., NEWSHOLME, P., CURI, R.Comparative toxicity of oleic and linoleic acid on human lymphocytes. **Life Sci**. v.78, p.1448–1456,2006.

CZERNIK, S., BRIDGWATER, A.V. Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil. **Energ Fuels**, v.18, p. 590–598, 2004.

DALARI, B. L. S. K. **Utilização de esferas de quitosana no processo foto-fenton heterogêneo no tratamento de efluente têxtil**. 104 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Florianópolis, 2018.

DANTAS, J.; LEAL, E.; CORNEJO, D. R.; KIMINAMI, R.H.G.A.; COSTA, A.C.F.M. Biodiesel production evaluating the use and reuse of magnetic nanocatalysts $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ synthesized in pilot-scale. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 13, n. 1, p. 3026–3042, 2020.

DANTAS, R. A. **Análise técnica e econômica da produção de biodiesel utilizando óleo de fritura residual em unidade piloto.** 99 f. Dissertação (Mestrado em Ciência em Engenharia Química). Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Seropédica/RJ, Dezembro, 2016.

DAS, P.P., ANWESHAN, MONDAL, P., SINHA, A., BISWAS, P., SARKAR, S., PURKAIT, M.K. Integrated ozonation assisted electrocoagulation process for the removal of cyanide from steel industry wastewater. **Chemosphere**, v.263, p.128370, 2021.

DAUD, N.M., SHEIKH ABDULLAH, S.R., ABU HASAN, H., YAAKOB, Z. Production of biodiesel and its wastewater treatment technologies: a review. **Process Saf. Environ. Protect.** 94, 487–508, 2015.

DAUD, Z.; AWANG, H.; LATIF, A. A. A.; NASIR, N.; RIDZUAN, M. B.; AHMAD, Z. Suspended Solid, Color, COD and Oil and Grease Removal from Biodiesel Wastewater by Coagulation and Flocculation Processes. **Procedia - Social and Behavioral Sciences, World Conference on Technology, Innovation and Entrepreneurship.** v. 195, p. 2407–2411, 2015.

DEEBA, F.; KUMAR, B.; ARARA, N.; SINGH, S.; KUMAR, A., HAN, S. S., NEGI, Y.S. Novel bio-based solid acid catalyst derived from waste yeast residue for biodiesel production. **Renewable Energy**, v. 159, p. 127–139, 2020.

DEGIRMENBASI, N.; COSKUN, S.; BOZ, N.; KALYON, D.M.. Biodiesel synthesis from canola oil via heterogeneous catalysis using functionalized CaO nanoparticles. **Fuel**, v. 153, p. 620–627, 2015.

DHAWANE, S. H.; KUMAR, T.; HALDER, G. Process optimisation and parametric effects on synthesis of lipase immobilised carbonaceous catalyst for conversion of rubber seed oil to biodiesel. **Energy Conversion and Management**, v. 176, p. 55–68, 2018.

DIB, F.H. **Produção de biodiesel a partir de óleo residual reciclado e realização de testes comparativos com outros tipos de biodiesel e proporções de mistura em um moto-gerador.** 118 f. Dissertação (Mestre em Engenharia Mecânica), Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Ilha Solteira/SP, 2010.

DOLATABADI, M.; AHMADZADEH, S. A rapid and efficient removal approach for degradation of metformin in pharmaceutical wastewater using electro-Fenton

process; optimization by response surface methodology. **Water Science and Technology**, v. 80, n. 4, p. 685–694, 2019.

DOMINGUES, E., FERNANDES, E., GOMES, J., MARTINS, R.C.. Advanced oxidation processes perspective regarding swine wastewater treatment. **Sci. Total Environ.** v.776, p.145958,2021.

DONOSO, G., DOMINGUEZ, J.R., GONZÁLEZ, T., CORREIA, S., CUERDA-CORREA, E.M. Electrochemical and sonochemical advanced oxidation processes applied to tartrazine removal. Influence of operational conditions and aqueous matrix. **Environ. Res.** v.202, p. 111517, 2021.

DU, L.; DING, S.; LI, Z.; LV, E.; LU, J.; DING, J. Transesterification of castor oil to biodiesel using NaY zeolite-supported La_2O_3 catalysts. **Energy Conversion and Management**, v. 173, p. 728–734, 2018.

DU, Z., JIA, R., SONG, W., WANG, Y., ZHANG, M., PAN, Z., SUN, S. The characteristic of N-nitrosodimethylamine precursor release from algal organic matter and degradation performance of UV/ H_2O_2 / O_3 technology. **Sci. Total Environ.** V.795,p. 148739,2021.

EL-ARABY, R.; AMIN, A.; MORSI, A. K. E.; EL-IBIARI, N.N.; EL-DIWANI, G. I. Study on the characteristics of palm oil–biodiesel–diesel fuel blend. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 27, n. 2, p. 187–194, 1 jun. 2018.

ESPINOZA, C. ; ROMERO, J.; VILLEGAS, L.; CORNEJO-PONCE, L.; SALAZAR, R. Mineralization of the textile dye acid yellow 42 by solar photoelectro-Fenton in a lab-pilot plant. **Journal of Hazardous Materials**, v. 319, p. 24–33, 2016.

ESPINOZA-QUIÑONES, F.R., MÓDENES, A.N., DE PAULI, A.R., PALÁCIO, S.M. Analysis of trace elements in groundwater using ICP-oes and TXRF techniques and its compliance with Brazilian protection standards. **Water. Air. Soil Pollut.** v.226, 2015.

FANTINEL, A. **Análise da produção de biodiesel em pequena unidade de processamento empregando óleos residuais como matéria-prima.** 110 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção), Universidade Federal Santa Maria, Santa Maria/RS, 2016.

FARHADI, S., AMINZADEH, B., TORABIAN, A., KHATIBIKAMAL, V., ALIZADEH FARD, M. Comparison of COD removal from pharmaceutical wastewater by

electrocoagulation, photoelectrocoagulation, peroxi-electrocoagulation and peroxi-photoelectrocoagulation processes. **J. Hazard Mater.** v.219–220, p. 35–42,2012.

IOREZE, M.; SANTOS, E. P. DOS; SCHMACHTENBERG, N. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 18, n. 1, p. 79–91, 2014.

GABRIEL, K.; SANTOS, M. M.; ADRIANO, J.; MARQUES, J.; LEMOS, M.; MUACHIAA, A.; BARROS, A.A.C. Anhydrous bio-ethanol produced from *Elaeis Guineensis* palm wine for use as a biodiesel feedstock. **South African Journal of Chemical Engineering**, v. 29, p. 10–16, 2019.

GARCIA-SEGURA, S.; OCON, J. D.; CHONG, M. N. Electrochemical oxidation remediation of real wastewater effluents: A review. **Process Safety and Environment Protection**, v. 113, p. 48-67, 2017.

GARRIDO-CARDENAS, J. A.; ESTEBAN-GARCÍA, B.; AGÜERA, A.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J.A., MANZANO-AGUGLIARO, F. Wastewater Treatment by Advanced Oxidation Process and Their Worldwide Research Trends. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 17, n. 1, p. E170, 2019.

GEBREMARIAM, S. N.; MARCHETTI, J. M. Economics of biodiesel production: Review. **Energy Conversion and Management**, v. 168, p. 74–84, 15 jul. 2018.

GEBREMARIAM, S.N.; MARCHETTI, J.M. Biodiesel production technologies: review. **AIMS Energy**, v. 5(3): p. 425-457, 2017.

GILPAVAS, E., DOBROSZ-GOMEZ, I., GOMEZ-GARCÍA, M.- A. Efficient treatment for textile wastewater through sequential electrocoagulation, electrochemical oxidation and adsorption processes: optimization and toxicity assessment. **J. Electroanal. Chem.** v.878, p.114578, 2020.

GISI, S. D.; GALASSO, M.; FEO, G. D. Full-scale treatment of wastewater from a biodiesel fuel production plant with alkali-catalyzed transesterification. **Environmental Technology**, v. 34, n. 7, p. 861–870, 2013.

GOMES, L. M. **Tratamento de efluente da piscicultura utilizando os processos fenton e eletroquímico: eficiência e toxicidade**. 118 f. Tese (Doutorado em Ciência), Universidade Federal de Alagoas, Maceio/AL, 2016.

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

GU, J.; XIN,Z.; MENG,X. ; SUN,S.; QIAO,Q.; DENG,H. Studies on biodiesel production from DDGS-extracted corn oil at the catalysis of Novozym 435/super absorbent polymer. **Fuel**, v. 146, p. 33–40, 2015.

GULYAS, H., VON BISMARCK, R., HEMMERLING, L. Treatment of industrial wastewaters with ozone/hydrogen peroxide. **Water Sci. Technol.** v. 32, p.127–134,1995.

GUO, M.; SONG, W.; BUHAIN, J. Bioenergy and biofuels: History, status, and perspective. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 42, p. 712–725, 2015.

HAMILTON, M.A., RUSSO, R.C., THURSTON, R.V. Trimmed Spearman-Kärber method for estimating median lethal concentrations in toxicity bioassays. **Environ. Sci. Technol.** v.11, p.714–719,1977.

HARIPRASATH, P.; VIJAYAKUMAR, V.; SELVAMANI, S. T.; VIGNESHWAR, M.; PALANIKUMAR, K. Some Studies on Waste Animal Tallow Biodiesel Produced by Modified Transesterification Method Using Heterogeneous Catalyst. **Materials Today: Proceedings, International Conference on Advances in Materials, Manufacturing and Applied Sciences**. v. 16, p. 1271–1278, 2019.

HAYYAN, A., ALAM, M.Z., MIRGHANI, M.E.S., KABBASHI, N.A., HAKIMI, N.I.N.M., SIRAN, Y.M., TAHIRUDDIN, S. Sludge palm oil as a renewable raw material for biodiesel production by two-step processes. **Bioresour. Technol.** v.101, p.7804–7811, 2010.

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, 2013.

HEIDARI, M.R., MALAKOOTIAN, M., BOCZKAJ, G., SUN, X., TAO, Y., SONAWANE, S.H., MEHDIZADEH, H. Evaluation and start-up of an electro-Fenton-sequencing batch reactor for dairy wastewater treatment. **Water Resour. Ind.**, v. 25, p. 100149, 2021.

HERNÁNDEZ-ORTEGA, M.; PONZIAK, T. ; BARRERA-DÍAZ, C.; RODRIGO, M.A.; ROA-MORALES, G.; BILYEU, B. Use of a combined electrocoagulation–ozone process as a pre-treatment for industrial wastewater. **Desalination**, v. 250, n. 1, p. 144–149, 2010.

HEWAVITHARANA, G. G.; PERERA, D. N.; NAVARATNE, S. B.; WICKRAMASINGHE, I. Extraction methods of fat from food samples and preparation of fatty acid methyl esters for gas chromatography: A review. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 13, n. 8, p. 6865–6875, 2020.

HILL, A. M.; KATCHER, H.I.; FLICKINGER, B.D.; KRIS-ETHERTON, P.M. Human Nutrition Value of Soybean Oil and Soy Protein. Em: JOHNSON, L. A.; WHITE, P. J.; GALLOWAY, R. (Eds.). Soybeans. [s.l.] **AOCS Press**, p. 725–772, 2008.

HOEKMAN, S. K.; BROCH, A.; ROBBINS, C.; CENICEROS, E.; NATARAJAN, M. Review of biodiesel composition, properties, and specifications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 1, p. 143–169, 2012.

HOLANDA, J. N.; MACIEL, A. P.; SANTOS, R. L. Avaliação ecotoxicológica da água de lavagem da purificação de biodiesel de soja metílico utilizando Danio rerio como organismo-teste. **Boletim Do Laboratório De Hidrobiologia**, v. 25(1), p. 13-20. 2012.

MOREIRA, N. X. ; CURI, R.; MANCINI FILHO, J. Ácidos graxos: uma revisão. Nutrire: **Rev. Soc. Bras. Alimentos e Nutrição**, 2002; 24: 105-23, 2002.

HSIEH, C.-C.; FERNÁNDEZ-TOMÉ, S.; HERNÁNDEZ-LEDESMA, B. Chapter 27 - Functionality of Soybean Compounds in the Oxidative Stress-Related Disorders. Em: GRACIA-SANCHO, J.; SALVADÓ, J. (Eds.). Gastrointestinal Tissue. [s.l.] **Academic Press**, p. 339–353, 2017.

HU, X., MENESES, Y.E., STRATTON, J., LAU, S.K., SUBBIAH, J. Integration of ozone with co-immobilized microalgae-activated sludge bacterial symbiosis for efficient on-site treatment of meat processing wastewater. **J. Environ. Manag.** v.285, p. 112152, 2021.

HUANG, L., ZHU, X., ZHOU, S., CHENG, Z., SHI, K., ZHANG, C., SHAO, H. Phthalic acid esters: natural sources and biological activities. **Toxins**, v. 13, p.495, 2021.

HUND-RINKE, K., SIMON, M. Ecotoxic effect of photocatalytic active nanoparticles (TiO₂) on algae and daphnids (8 pp). **Environ. Sci. Pollut. Res.**, v.13, p.225–232, 2006.

HUNG, H.-M., ARIYA, P. Oxidation of oleic acid and oleic acid/sodium chloride (aq) mixture droplets with ozone: changes of hygroscopicity and role of secondary reactions. **J. Phys. Chem. A**, v. 111, p. 620–632, 2007.

HUNG, H.-M., KATRIB, Y., MARTIN, S.T. Products and mechanisms of the reaction of oleic acid with ozone and nitrate radical. **J. Phys. Chem. A**, v.109, p.4517–4530,2005.

INTICHER, J.J., CABRERA, L.C., GUIMARÃES, R.E., ZORZO, C.F., PELLENZ, L., SEIBERT, D., BORBA, F.H. Advanced treatment of water contaminated with atrazine, difenoconazole and fipronil mixture, its by-products and bio-toxicity levels. **J. Environ. Chem. Eng.**, v. 9, p.105883,2021.

ISKANDAR, M. J.; BAHARUM, A.; ANUAR, F. H.; OTHAMAN, R. Palm oil industry in South East Asia and the effluent treatment technology—A review. **Environmental Technology & Innovation**, v. 9, p. 169–185, 2018.

JAIN, B.; SINGH, A. K.; KIM, H.; LICHTFOUSE, E.; SHARMA, V. Treatment of organic pollutants by homogeneous and heterogeneous Fenton reaction processes. **Environmental Chemistry Letters**, v. 16, n. 3, p. 947–967, set. 2018.

JAMALY, S., GIWA, A., HASAN, S.W. Recent improvements in oily wastewater treatment: progress, challenges, and future opportunities. **J. Environ. Sci.**, v. 37, p. 15–30, 2015.

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, 2019.

JIMÉNEZ, S.; LOPEZ, J.L.C.; IBÁÑEZ, G.R.; GARCIA, B. E. ; PÉREZ, J. A. S. Produced water treatment by advanced oxidation processes. **Science of The Total Environment**, v. 666, p. 12–21, 2019.

JOSHI, S.; GOGATE, P.R; MOREIRA JR., P.F.; GIUDICI, R. Intensification of biodiesel production from soybean oil and waste cooking oil in the presence of heterogeneous catalyst using high speed homogenizer. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 39, p. 645–653, 2017.

KADAPURE, S. A.; KIRAN, A.; ANANT, J.; DAYANAND, N.; RAHUL, P.; POONAM, K. Optimization of conversion of Pongamia pinnata oil with high FFA to biodiesel using novel deep eutectic solvent. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 6, p. 5331–5336, 2017.

KARA, K.; OUANJI, F.; LOTFI, E. M.; MAHI, M. E.; KACIMI, M.; ZIYAD, M. Biodiesel production from waste fish oil with high free fatty acid content from Moroccan fish-

processing industries. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 27, n. 2, p. 249–255, 2018.

KARCI, A. Degradation of chlorophenols and alkylphenol ethoxylates, two representative textile chemicals, in water by advanced oxidation processes: The state of the art on transformation products and toxicity. **Chemosphere**, v. 99, p. 1–18, 2014.

KHALIFA, O., BANAT, F., SRINIVASAKANNAN, C., ALMARZOOQI, F., HASAN, S.W. Ozonation-assisted electro-membrane hybrid reactor for oily wastewater treatment: a methodological approach and synergy effects. **J. Clean. Prod.**, v. 289, p. 125764, 2021.

KHAN, S.; SIDDIQUE, R.; SAJJAD, W.; NABI, G.; HAYAT, K.M.; DUAN, P.; YAO, L. Biodiesel Production From Algae to Overcome the Energy Crisis. **HAYATI Journal of Biosciences**, v. 24, n. 4, p. 163–167, 2017.

KOLEŠÁROVA, N., HUTNAN, M., BODÍK, I., SPALKOVA, V. Utilization of biodiesel by-products for biogas production. **J. Biomed. Biotechnol.** V. 2011, p. 126798, 2011.

KOLHE, N. S.; GUPTA, A. R.; RATHOD, V. K. Production and purification of biodiesel produced from used frying oil using hydrodynamic cavitation. **Resource-Efficient Technologies**, v. 3, n. 2, p. 198–203, 1 jun. 2017.

KORPE, S., RAO, P.V. Application of advanced oxidation processes and cavitation techniques for treatment of tannery wastewater—a review. **J. Environ. Chem. Eng.** v.9,p.105234, 2021.

KOS, L., PERKOWSKI, J., ZYŁŁA, R. Decomposition of Detergents in Industrial Wastewater by AOP in Flow Systems.Ozone. **Science & Engineering**, v. 33, pp. 301–307,2011.

KUMAR, V., SINGH, K., SHAH, M.P. Advanced Oxidation Processes for Complex Wastewater Treatment, Advanced Oxidation Processes for Effluent Treatment Plants. **Elsevier Inc.** v.2021, p.1-31, 2021.

LADO RIBEIRO, A.R., MOREIRA, N.F.F., LI PUMA, G., SILVA, A.M.T. Impact of water matrix on the removal of micropollutants by advanced oxidation technologies. **Chem. Eng. J.**, v. 363, p.155–173, 2019.

LAGE, L. H. A.; GONÇALVES, R. T.; OLIVEIRA, U. A.; SALIBA, W. A. Análise dos processos de transesterificação e hidroesterificação na produção de biodiesel. **Journal of Exact Sciences**, v.21(3),p.09-14,2019.

LEUNG, D.Y.C., WU, X., LEUNG, M.K.H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. **Appl. Energy**, v.87, p.1083–1095,2010.

LI, K., ZHANG, L., JIN, X., SONG, J., JIN, P., WEI, Y., ZHU, Y., LIU, M., WANG, X.C. Removal performance and membrane fouling mitigation mechanism of electrocoagulation membrane dissolved ozone flotation. **J. Water Proc. Eng.**v. 43, p. 102289,2021.

LI, Y., WANG, XIAOFENG, YANG, H., WANG, XIAOMAO, XIE, Y. Oxidation of isoprothiolane by ozone and chlorine: reaction kinetics and mechanism. **Chemosphere**, v.232, p.516–525,2019.

LIM, S., TEONG, L.K., 2010. Recent trends, opportunities and challenges of biodiesel in Malaysia: an overview. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**,v.14, p.938–954, 2010.

LIMA, M. A.; MENDES, L.F.R.;MONTHÉ, G.A.; LINHARES, F.G.;CASTRO, M.P.P.; SILVA,M.G.; STHIEL,M.S. Renewable energy in reducing greenhouse gas emissions: Reaching the goals of the Paris agreement in Brazil. **Environmental Development**, v. 33, p. 100504, 2020.

LISH, R.A. D., JOHARI, S.A., SARKHEIL, M., YU, I.J. 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, 2019.

LIU, X.; HE, H.;WANG, Y.; ZHU,S.; PIAO, X. Transesterification of soybean oil to biodiesel using SrO as a solid base catalyst. **Catalysis Communications**, v. 8, n. 7, p. 1107–1111, 1 jul. 2007.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. DA. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1596–1608, 2009.

LU, W.; CHEN,N.; FENG,C.; DENG,Y.; LIU,T.; HU,Y. Fered-Fenton treatment of car wash wastewater using carbon felt cathode: Carbon dissolution and cathodic corrosion. **Journal of Water Process Engineering**, v. 49, p. 102954, 2022.

MABROUKI, J.; GUEDRI, K.; ABBASSI, M.A.; OMRI, A.; JEGUIRIM, M. Simulation of the fast pyrolysis of Tunisian biomass feedstocks for bio-fuel production. **Comptes**

Rendus Chimie, International Renewable Energy Congress. v. 19, n. 4, p. 466–474, 2016.

MACHULEK, A. ; OLIVEIRA, S. C.; OSUGI, M. E.; FERREIRA, V. S.; QUINA, F. H; DANTAS, R. F.; OLIVEIRA, S. L.; CASAGRANDE, G. A.; ANAISSI, F. J.; SILVA, V. O.; CAVALCANTE, R. P.; GOZZI, F.; RAMOS, D. D.; ROSA, A. P. P.; SANTOS, A. P. F.; CASTRO, D.C.; NOGUEIRA, J. A. **Application of Different Advanced Oxidation Processes for the Degradation of Organic Pollutants.** Em: RASHED, M. N. (Ed.). *Organic Pollutants - Monitoring, Risk and Treatment.* [s.l.] InTech, 2013.

MALAKOOTIAN, M.; SHAHESMAEILI, A.; FARAJI, M.; AMIRI, H.; MARTINEZ, S. S. Advanced oxidation processes for the removal of organophosphorus pesticides in aqueous matrices: A systematic review and meta-analysis. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 134, p. 292–307, 2020.

MALVESTITI, J.A., DANTAS, R.F. Disinfection of secondary effluents by O₃, O₃/H₂O₂ and UV/H₂O₂: influence of carbonate, nitrate, industrial contaminants and regrowth. **J. Environ. Chem. Eng.**, v.6, p.560–567, 2018.

MANAF, I. S. A.; EMBONG, N.H.; KHAZAAI, S.N.M; RAHIM, M.H.A.; YUSOFF, M.M.; LEE, K.T.; MANIAM, G.P. A review for key challenges of the development of biodiesel industry. **Energy Conversion and Management**, v. 185, p. 508–517, 2019.

MANSIR, N.; TEO, S.H.; RABIU, I.; TAUFIQ-YAP, Y.H. Effective biodiesel synthesis from waste cooking oil and biomass residue solid green catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 347, p. 137–144, 2018.

MAO, Y., DONG, H., LIU, S., ZHANG, L., QIANG, Z. Accelerated oxidation of iopamidol by ozone/peroxymonosulfate (O₃/PMS) process: kinetics, mechanism, and simultaneous reduction of iodinated disinfection by-product formation potential. **Water Res.**, v.173, p.115615, 2020.

MARINKOVIĆ, D. M.; STANKOVIC, M. V.; VELICKOVIC, A. V.; AVRAMOVIC, J. M.; MILADINOVIC, M. R.; STAMENKOVIC, O. O.; VELJKOVIC, V. B.; JOVANOVIĆ, D. M. Calcium oxide as a promising heterogeneous catalyst for biodiesel production: Current state and perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 56, p. 1387–1408, 2016.

MARTINS, G. I.; SECCO, D. ; ROSA, H. A.; , BARICCATTI, R. A.; , DOLCI, B. D.; SOUZA, S. N. M. , SANTOS, R. F.; SILVA, T. R. B.; GURGACZ, F. Physical and

chemical properties of fish oil biodiesel produced in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 42, p. 154–157, 2015.

MAZANOV, S. V.; GABITOVA, A.R.; USMANOV, R.A.; GUMEROV, F.M.; LABIDI, S.; AMAR, M. B.; PASSARELLO, J.; KANAEV, A.; VOLLE,A.; NEINDRE, B.L. Continuous production of biodiesel from rapeseed oil by ultrasonic assist transesterification in supercritical ethanol. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 118, p. 107–118, 2016.

MEDEIROS, E. F.; VIEIRA, B.M.; PEREIRA, C.M.P.; NADALETI, W.C.; QUADRO,M.S.; ANDREAZZA, R. 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, 2019.

MEHER, L. CHARAN; SAGAR, D. V.; NAIK, S. Renewable and sustainable. **Energy Rev**, v. 10, 2006.

MERCURI, E.; MANCA, D.; ABDERAZAG, O.; PATEL, R.; MUJTABA, I. M. Biodiesel from sunflower oil: Development of process model via lab scale experiment and optimization. **Computer Aided Chemical Engineering**, v. 38, p. 1713-1718, 2016.

MEYER, B., FERRIGNI, N., PUTNAM, J., JACOBSEN, L., NICHOLS, D., MCLAUGHLIN, J. Brine shrimp: a convenient general bioassay for active plant constituents. **Planta Med.**, v.45, p.31–34, 1982.

MIKLOS, D. B.; REMY, C.; JEKEL, M.; LINDEN, K.G.; DREWES, J. E.; HÜBNER, U. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. **Water Research**, v. 139, p. 118–131, 2018.

MOREIRA, F. C.; BOAVENTURA, R. A. R.; BRILLAS, E.; VILAR, V. J. P. Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 202, p. 217–261, 2017.

MOZAFFARIKHAH, K.; KARGARI, A.;TABATABAEI, M.; GHANAVATI, H.; SHIRAZI, M.M.A. 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, 2017.

MOZIA, S., JANUS, M., BROZEK, P., BERING, S., TARNOWSKI, K., MAZUR, J., MORAWSKI, A.W. A system coupling hybrid biological method with UV/O₃ oxidation

and membrane separation for treatment and reuse of industrial laundry wastewater. **Environ. Sci. Pollut. Res.**, v.23, p.19145–19155, 2016.

MUHAMMAD NIZA, N., YUSOFF, M.S., MOHD ZAINURI, M.A.A., EMMANUEL, M.I., MOHAMED HUSSEN SHADI, A., KAMARUDDIN, M.A. Performance of batch electrocoagulation with vibration-induced electrode plates for landfill leachate treatment. **J. Water Proc. Eng.**, v.36, p.101282,2020.

NAKAGAWA, H.; TAKAGI, S.; MAEKAWA, J. Fered-Fenton process for the degradation of 1,4-dioxane with an activated carbon electrode: A kinetic model including active radicals. **Chemical Engineering Journal**, v. 296, p. 398–405, 2016.

NASCIMENTO, R. F.; RIBEIRO, J. P.; ABDALA, E. F.; BARROS, F. C. **Processos oxidativos avançados Fundamentos e aplicações em matrizes ambientais**. Ronaldo Ferreira do Nascimento [et al.]. (Organizadores). – Fortaleza: Imprensa Universitária, 2017.

NASIR, N. F.; MIRUS, M. F.; ISMAIL, M. Purification of crude glycerol from transesterification reaction of palm oil using direct method and multistep method. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 243, p. 012015, 2017.

NGAMLERDPOKIN, K. KUMJADPAI, S.; CHATANON, P.; TUNGMANEE, U.; CHUENCHUANCOM, S.; JARUWAT, P.; LERTSATHITPHONGS, P.; HUNSOM, M. Remediation of biodiesel wastewater by chemical- and electro-coagulation: A comparative study. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 10, p. 2454–2460, 2011.

NGAMLERDPOKIN, K., KUMJADPAI, S., CHATANON, P., TUNGMANEE, U., CHUENCHUANCOM, S., JARUWAT, P., LERTSATHITPHONGS, P., HUNSOM, M. Remediation of biodiesel wastewater by chemical- and electro-coagulation: a comparative study. **J. Environ. Manag.**, v. 92, p. 2454–2460, 2011.

NGUYEN, T.; DO, L.; SABATINI, D. A. Biodiesel production via peanut oil extraction using diesel-based reverse-micellar microemulsions. **Fuel**, v. 89, n. 9, p. 2285–2291, 2010.

NIDHEESH, P. V.; ZHOU, M.; OTURAN, M. A. An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes. **Chemosphere**, v. 197, p. 210–227, 2018.

NISAR, N.; MEHMOOD, S.; NISAR, H.; JAMIL, S.; AHMAD, Z.; GHANI, N.; OLADIPO, A. A.; QADRI, R. W.; LATIF, A. A.; AHMAD, S. R.; IQBAL, M.; ABBAS,

M. *Brassicaceae* family oil methyl esters blended with ultra-low sulphur diesel fuel (ULSD): Comparison of fuel properties with fuel standards. **Renewable Energy**, v. 117, p. 393–403, 2018.

NIZAH, M. F.; Yap, T.; Umer ,U.; Teo, S.H.; Nur, Z.A.S.; Islam,A. Production of biodiesel from non-edible *Jatropha curcas* oil via transesterification using Bi₂O₃–La₂O₃ catalyst. **Energy Conversion and Management**, v. 88, p. 1257–1262, 2014.

OGNJANOVIC, N.; BEZBRADICA, D.; KNEZEVIC-JUGOVIC, Z. Enzymatic conversion of sunflower oil to biodiesel in a solvent-free system: Process optimization and the immobilized system stability. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 21, p. 5146–5154, 2009.

OTURAN, M. A.; AARON, J. Advanced Oxidation Processes in Water/Wastewater Treatment: Principles and Applications. A Review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 44 (3), p.2577-2641, 2014.

OTURAN, M.A.; BRILLAS, E. Electrochemical Advanced Oxidation Processes (EAOPs) for Environmental Applications. **Portugaliae Electrochimica Acta**, v. 25, p. 1-18, 2007.

OTURAN, N.; HULLEBUSCH, E. D. V.; ZHANG, H.; MAZEAS,L.; BUDZINSKI, H.; MENACH,K. L.; OTURAN, M. A. Occurrence and Removal of Organic Micropollutants in Landfill Leachates Treated by Electrochemical Advanced Oxidation Processes. **Environ. Sci. Technol.** v. 49, p.12187–12196, 2015.

PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Direct And Mediated Anodic Oxidation of Organic Pollutants. **Chemical Reviews**, v. 109, n. 12, p. 6541–6569, 2009.

PATEL' R. L.; SANKHAVARA, C. D. Biodiesel production from Karanja oil and its use in diesel engine: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.71, p.464-474, 2017.

PELLENZ, L. **Aplicação de processo eletro-fenton na remoção de compostos aromáticos (absorbância 254 nm) contidos em lixiviado de aterro sanitário**. 48 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação Engenharia Ambiental e Sanitária), Universidade Federal da Fronteira Sul, Cerro Largo/RS, 2017.

PELLENZ, L., BORBA, F.H., DAROIT, D.J., LASSEN, M.F.M., BARONI, S., ZORZO, C.F., GUIMARÃES, R.E., ESPINOZA-QUIÑONES, F.R., SEIBERT, D. Landfill leachate treatment by a boron-doped diamond-based photo-electro-Fenton system

integrated with biological oxidation: a toxicity, genotoxicity and by products assessment. **J. Environ. Manag.**, v.264, p.110473, 2020.

PEREIRA, E. L.; BORGES, A.C.; HELENO, F.F. ; OLIVEIRA, K.R.; SILVA, G.J.; MONTANHISTA, A.H. Central composite rotatable design for startup optimization of anaerobic sequencing batch reactor treating biodiesel production wastewater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 3, p. 103038, 2019.

PEREIRA, F.S.G. **Viabilidade sustentável de biomassas de Moringa oleifera para produção de biodiesel e briquetes**. 142 f. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal de Pernambuco, Recife/PE, 2015.

PEREIRA, E.L. **Tratamento da água residuária da indústria de biodiesel utilizando reator anaeróbio em bateladas sequenciais**. 257 p. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola), Universidade Federal de Viçosa, VIÇOSA/MG, 2017.

PERES, J.A.; LUCAS, M.S. **Processos de Oxidação Avançados: fundamentos teóricos e aplicações no tratamento de águas e efluentes**. Série didática, UTAD, 2011.

PFRANG, C., SEBASTIANI, F., LUCAS, C.O., KING, M.D., HOARE, I.D., CHANG, D., CAMPBELL, R.A. Ozonolysis of methyl oleate monolayers at the air–water interface: oxidation kinetics, reaction products and atmospheric implications. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 16, p.13220–13228, 2014.

PILLAI, K.C., KWON, T.O., MOON, I.S. Degradation of wastewater from terephthalic acid manufacturing process by ozonation catalyzed with Fe^{2+} , H_2O_2 and UV light: direct versus indirect ozonation reactions. **Appl. Catal. B Environ.**, v.91, p. 319–328, 2009.

PIPI, A.R.F. **Oxidação dos herbicidas Diuron e Alaclor através de processos eletroquímicos oxidativos avançados utilizando ânodos: Ti/IrO₂, Ti/RuO₂, Pt e BDD**. 151 p. Tese (Doutorado em Ciências), Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto/SP, 2014.

PITAKPOOLSIL, W.; HUNSOM, M. Treatment of biodiesel wastewater by adsorption with commercial chitosan flakes: Parameter optimization and process kinetics. **Journal of Environmental Management**, v. 133, p. 284–292, 2014.

PITT, F. D.; DOMINGOS, A. M.; BARROS, A. A. C. Purification of residual glycerol recovered from biodiesel production. **South African Journal of Chemical Engineering**, v. 29, p. 42–51, 2019.

PRATAP, A., GUPTA, S.K., KUMAR, J., MEHANDI, S., PANDEY, V.R. **Chapter 12 - soybean**. In: Gupta, S.K. (Ed.), *Breeding Oilseed Crops for Sustainable Production*. Academic Press, San Diego, pp. 293–315, 2016.

PRABAKAR, D.; SUVETHA, S. K.; MANIMUDI, V. T.; MATHIMANI, T.; KUMAR, G.; RENE, E.R.; PUGAZHENDHI, A. Pretreatment technologies for industrial effluents: Critical review on bioenergy production and environmental concerns. **Journal of Environmental Management**, v. 218, p. 165–180, 15 jul. 2018.

QIU, T.; GUO, X.; YANG, J.; ZHOU, L.; LI, L.; WANG, H.; NIU, Y. The synthesis of biodiesel from coconut oil using novel Brønsted acidic ionic liquid as green catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 296, p. 71–78, 2016.

RAJASULOCHANA, P.; PREETHY, V. Comparison on efficiency of various techniques in treatment of waste and sewage water – A comprehensive review. **Resource-Efficient Technologies**, v. 2, n. 4, p. 175–184, 2016.

RAMOS, M. J.; FERNÁNDEZ, C.M.; CASAS, A.; RODRÍGUEZ, L.; PÉREZ, A. Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 1, p. 261–268, 2009.

RANGANATHAN, S. V.; NARASIMHAN, S. L.; MUTHUKUMAR, K. An overview of enzymatic production of biodiesel. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 10, p. 3975–3981, 2008.

RECHNIA-GORĄCY, P.; MALAIKA, A.; KOZŁOWSKI, M. Effective conversion of rapeseed oil to biodiesel fuel in the presence of basic activated carbon catalysts. **Catalysis Today**, 2019.

REKHATE, C.V., SRIVASTAVA, J.K. Recent advances in ozone-based advanced oxidation processes for treatment of wastewater- A review. **Chem. Eng. J. Adv.**, v.3, p.100031, 2020.

REZENDE, D. B., ANDRADE, M. H. C., PASA, V. M. D. Processo alternativo de desacidificação do óleo da polpa da macaúba (*acrocomia aculeata*) visando acoplamento em usinas de produção de biodiesel. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v.2(3), p.061–080, 2016.

RIAL, R. C.; FREITAS, O. N.; B, NAZÁRIO, C.E.D.; VIANA, L.H. Biodiesel from soybean oil using Porcine pancreas lipase immobilized on a new support: p-nitrobenzyl cellulose xanthate. **Renewable Energy**, v. 149, p. 970–979, 2020.

RIBEIRO, C. T., BRAGA, V. N.; COELHO, F. L. L., PAIXÃO, D. C.; LHAMAS, D. E. L.; ROCHA, A. M.; SILVA, M. S.; FERNANDES, F. M.; QUINTELA, C. M.; TORRES, E. A. **Estudos sobre redução do consumo de água na produção de biodiesel**. In: 4º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente, Bento Gonçalves – RS, Brasil, 2014.

RODRIGUES, G.; SUFFREDINI, D. F. P.; MEDEIROS, A. C. G. Study of biodiesel production from the transesterification reaction of refined palm oil by ethanol using homogeneous and heterogeneous catalysis. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 5, p. 28818–28824, 2020.

RUSTAN, A. C.; DREVON, C. A. **Fatty Acids: Structures and Properties**. In: JOHN WILEY & SONS, LTD (Ed.). . Encyclopedia of Life Sciences. Chichester: John Wiley & Sons, Ltd, 2001.

SAGGIORO, E. M. **Efeito do dióxido de titânio na decomposição fotocatalítica de substâncias persistentes no ambiente: corantes têxteis e interferentes endócrinos**. 243 f. Tese (Doutorado em Saúde Pública e Meio Ambiente) - Escola Nacional de Saúde Pública Sergio Arouca, Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, 2014.

SAHAR, S. S.; IQBAL, J.; ULLAH, I.; BHATTI, H. N.; NOUREN, S.; REHMAN, R.; NISAR, J.; IQBAL, M. Biodiesel production from waste cooking oil: An efficient technique to convert waste into biodiesel. **Sustainable Cities and Society**, v. 41, p. 220–226, 2018.

SÁNCHEZ-MONTES, I.; PÉREZ, J. F.; SÁEZ, C.; RODRIGO, M. A.; CAÑIZARES, P.; AQUINO, J. M. Assessing the performance of electrochemical oxidation using DSA® and BDD anodes in the presence of UVC light. **Chemosphere**, v. 238, p. 124575, 2020.

SANCHEZ, J. M.; ADLERCREUTZ, P. Produção de biodiesel enzimático altamente eficiente promovida por emulsificação induzida por partículas. **Biotecnologia por Biocombustíveis**, v.1, p. 8-58, 2015.

SANI, S., DASHTI, A. F., ADNAN, R. Applications of Fenton oxidation processes for decontamination of palm oil mill effluent: a review. **Arab. J. Chem.**, v.13, p.7302–7323, 2020.

SANTIN, C. M. T. **Síntese de biodiesel pela transesterificação e esterificação enzimática em sistema livre de solvente em banho de ultrassom**. 90 f. Tese

(Doutorado em Engenharia de Alimentos). Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões. Erechim/RS, 2013.

SANTOS, A. J.; CABOT, P.J.; BRILLAS, E.; SIRÉS, I. A comprehensive study on the electrochemical advanced oxidation of antihypertensive captopril in different cells and aqueous matrices. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 277, p. 119240, 15 nov. 2020.

SANTOS, A. J.; MARTÍNEZ-HUITLE, C.A.; SIRÉS, I.; BRILLAS, E. Use of Pt and Boron-Doped Diamond Anodes in the Electrochemical Advanced Oxidation of Ponceau SS Diazo Dye in Acidic Sulfate Medium. **ChemElectroChem**, v. 5, n. 4, p. 685–693, 2018.

SANTOS, M. M. DE M.; DUARTE, M. M. M. B.; NASCIMENTO, G. E.; SOUZA, N. B. G.; ROCHA, O. R. S. Use of TiO₂ photocatalyst supported on residues of polystyrene packaging and its applicability on the removal of food dyes. **Environmental Technology**, v. 40, n. 12, p. 1494–1507, 2019.

SARAVANAN, M.; SAMBHAMURTHY, N. P.; SIVARAJAN, M. Tratamento de solução de corante ácido azul 113 usando eletrocoagulação de ferro. **Soil Air Water**, v. 38, pp. 565 – 571, 2010.

SCHIEBER, M.; CHANDEL, N. S. ROS Function in Redox Signaling and Oxidative Stress. **Current Biology**, v. 24, n. 10, p. R453–R462, 2014.

SEGUNDO, I.D.B., GOMES, A.I., SOUZA-CHAVES, B.M., PARK, M., DOS SANTOS, A.B., BOAVENTURA, R.A., MOREIRA, F.C., SILVA, T.F., VILAR, V.J. Incorporation of ozone-driven processes in a treatment line for a leachate from a hazardous industrial waste landfill: impact on the bio-refractory character and dissolved organic matter distribution. **J. Environ. Chem. Eng.**, v. 9, p.105554, 2021.

SEIBERT, D., DIEL, T., WELTER, J.B., DE SOUZA, A.L., MÓDENES, A.N., ESPINOZA-QUIÑONES, F.R., BORBA, F.H. Performance of photo-Fenton process mediated by Fe (III)- carboxylate complexes applied to degradation of landfill leachate. **J. Environ.Chem.Eng.**, v. 5, p.4462-4470, 2017.

SEIBERT, D., HENRIQUE BORBA, F., BUENO, F., INTICHER, J.J., MODENES, A.N., ESPINOZA-QUIÑONES, F.R., BERGAMASCO, R. Two-stage integrated system photo-electro-Fenton and biological oxidation process assessment of sanitary landfill leachate treatment: an intermediate products study. **Chem. Eng. J.** 372, 471–482, 2019.

SEIBERT, D., ZORZO, C.F., BORBA, F.H., DE SOUZA, R.M., QUESADA, H.B., BERGAMASCO, R., BAPTISTA, A.T., INTICHER, J.J. Occurrence, statutory guideline values and removal of contaminants of emerging concern by Electrochemical Advanced Oxidation Processes: a review. **Sci. Total Environ.**, v.748, p.141527,2020.

SELAIMIA, R.; BEGHIEL, A.; OUMEDDOUR, R. The Synthesis of Biodiesel from Vegetable Oil. **Procedia - Social and Behavioral Sciences, World Conference on Technology, Innovation and Entrepreneurship**. v. 195, p. 1633–1638, 2015.

SHANAB, S.M.M., SHALABY, E.A., LIGHTFOOT, D.A., EL-SHEMY, H.A. Allelopathic effects of water hyacinth [*Eichhornia crassipes*]. **PLOS One** 5,v.5, p.13200,2010.

SHANKAR, A. A.; PENTAPATI, P. R.; PRASAD, R. K. Biodiesel synthesis from cottonseed oil using homogeneous alkali catalyst and using heterogeneous multi walled carbon nanotubes: Characterization and blending studies. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 26, n. 1, p. 125–133, 2017.

SHARMA, A.; AHMAD, J.; FLORA, S. J. S. Application of advanced oxidation processes and toxicity assessment of transformation products. **Environmental Research**, v. 167, p. 223–233, 2018.

SHARMA, S., AYGUN, A., SIMSEK, H. Electrochemical treatment of sunflower oil refinery wastewater and optimization of the parameters using response surface methodology. **Chemosphere**, v.249, p.126511,2020.

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, 2019.

SHIH, Y.J.; LIN, C.P.; HUANG, Y.H. Application of Fered-Fenton and chemical precipitation process for the treatment of electroless nickel plating wastewater. **Separation and Purification Technology**, v. 104, p. 100–105, 2013.

SHIRAZI, M. M. A.; KARGARI, A.; BAZGIR, S.; TABATABAEI, M. Characterization of electrospun polystyrene membrane for treatment of biodiesel's water-washing effluent using atomic force microscopy. **Desalination**, v. 329, p. 1–8, 2013.

SHOKRI, A., FARD, M.S. A critical review in electrocoagulation technology applied for oil removal in industrial wastewater. **Chemosphere**, v. 288, p.132355,2022.

SILLANPÄÄ, M.; NCIBI, M. C.; MATILAINEN, A. Advanced oxidation processes for the removal of natural organic matter from drinking water sources: A comprehensive review. **Journal of Environmental Management**, v. 208, p. 56–76, 2018.

SILVA, T. A. R. **Biodiesel de óleo residual: Produção através da Transesterificação por metanólise e Etanólise básica, caracterização físico-química e otimização das condições reacionais**. 152 f. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia/MG, 2011.

SINGH, S. P.; SINGH, D. Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oil and their esters as the substitute of diesel: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.14, p.200-216, 2010.

SINHA, D.; MURUGAVELH, S. Biodiesel production from waste cotton seed oil using low cost catalyst: Engine performance and emission characteristics. **Perspectives in Science, Recent Trends in Engineering and Material Sciences**. v. 8, p. 237–240, 1 set. 2016.

SIRÉS, I., BRILLAS, E.; OTURAN, M. A.; RODRIGO, M. A.; PANIZZA, M. Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 14, p. 8336–8367, 2014.

SOKAČ, T.; GOJUN, M.; TUŠEK, A. J.; ŠALIC, A.; ZELIC, B. Purification of biodiesel produced by lipase catalysed transesterification by ultrafiltration: Selection of membranes and analysis of membrane blocking mechanisms. **Renewable Energy**, v.159,p. 642-651, 2020.

SOLANO, A. M. S. **Estudo comparativo dos processos eletroquímicos oxidativos avançados (PEOAs) no tratamento de efluentes contendo corantes orgânicos de difícil degradação**. 175f. Tese (Doutorado em Química) - Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2015.

SOUZA, B.M. **Avaliação de processos oxidativos avançados acoplados com carvão ativado granulado com biofilme para reúso de efluentes de refinaria de petróleo**. 179 p. DISSERTAÇÃO (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro/RJ, 2010.

SOUZA, E. S. **Aplicação de processos eletroquímicos oxidativos avançados (peoa) para degradação do complexo EDTA-Ni(II)**. 81 f. Dissertação (Mestrado

profissional em Inovação Tecnologia), Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba/MG, 2016.

SOUZA, S. J. O.; LOBO, T. M.; SABINO, A. L. O.; OLIVEIRA, S. B.; COSTA, O. S. Decomposição dos Antirretrovirais Lamivudina e Zidovudina pelo Processo Fotofenton Assistido no Efluente de Indústria Farmoquímica. **Revista Processos Químicos**, v. 4, n. 7, p. 59–67, 2010.

SREEJA, P. H.; SOSAMONY, K. J. A Comparative Study of Homogeneous and Heterogeneous Photo-fenton Process for Textile Wastewater Treatment. **Procedia Technology, International Conference on Emerging Trends in Engineering, Science and Technology (ICETEST - 2015)**. v. 24, p. 217–223, 2016.

STAEHELIN, J., HOIGNE, J. Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide. **Environ. Sci. Technol.**, v.16, p.676–681,1982.

STETER, J. R.; BRILLAS, E.; SIRÉS, I. Solar photoelectro-Fenton treatment of a mixture of parabens spiked into secondary treated wastewater effluent at low input current. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 224, p. 410–418, 2018.

STOJKOVIĆ, I. J.; STAMENKOVIC, O. S.; POVRENOVIĆ, D. S.; VELJKOVIC, V. B. Purification technologies for crude biodiesel obtained by alkali-catalyzed transesterification. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 32, p. 1–15, 2014.

STYLIANOU, S.K., KOSTOGLLOU, M., ZOUBOULIS, A.I. Ozone mass transfer studies in a hydrophobized ceramic membrane contactor: experiments and analysis. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 55, p.7587–7597, 2016.

TABATABAEI, M.; AGHBASHLO, M.; DEHHAGHI, M.; PANAHI, H.K.S.; MOLLAHOSSEINI,A.; HOSSEINI, M.; SOUFIYAN,M.M. Reactor technologies for biodiesel production and processing: A review. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 74, p. 239–303, 2019.

TAYARI, S.; ABEDI, R.; TAHVILDARI, K. Experimental investigation on fuel properties and engine characteristics of biodiesel produced from Eruca sativa. **SN Applied Sciences**, v. 2, n. 1, p. 2, 2019.

TEGLADZA, I.D., XU, Q., XU, K., LV, G., LU, J. Electrocoagulation processes: a general review about role of electro-generated flocs in pollutant removal. **Process Saf.Environ. Protect.**, v.146, p. 169–189,2021.

TEO, S. H.; ISLÃ, A.; MASOUMI, H. R. F.; TAUFIQ-YAP, Y. H.; JANAUN, J.; CHAN, E.; KHALEQUE, M.A. Effective synthesis of biodiesel from *Jatropha curcas* oil using betaine assisted nanoparticle heterogeneous catalyst from eggshell of *Gallus domesticus*. **Renewable Energy**, v. 111, p. 892–905, 2017.

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, 2009.

THUSHARI, I.; BABEL, S. Sustainable utilization of waste palm oil and sulfonated carbon catalyst derived from coconut meal residue for biodiesel production. **Bioresource Technology, Bioconversion of Food Wastes**. v. 248, p. 199–203, 2018.

TORRES, N. H.; LIMA, A.S.; FERREIRA, L.F.R.; OLIVEIRA, J.A.; CAVALCANTI, E.B. 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, 2018.

TUBIC, A., AGBABA, J., DALMACIJA, B., PEROVIC, S.U., KLASNJA, M., RONCEVIC, S., IVANCEV-TUMBAS, I., 2011. Removal of natural organic matter from groundwater using advanced oxidation processes at a pilot scale drinking water treatment plant in the central banat region (Serbia). **Ozone Sci. Eng.**, v.33, p.267–278, 2011.

TURKAY, O., BARISCI, S., SILLANPAA, M. E-peroxone process for the treatment of laundry wastewater: a case study. **J. Environ. Chem. Eng.**, v.5, p.4282–4290, 2017.

US. Environmental, Protection Agency - USEPA, 2012. Endocrine Disruptor Screening Program, Universe of Chemicals for Potential Endocrine Disruptor Screening and Testing. US. Environmental Protection Agency - USEPA, 2012.

USDA. National Nutrient Database for Standard Reference. National Agricultural Library, USDA Agricultural Service. FoodData Central. Disponível em: <<https://fdc.nal.usda.gov/>>. Acesso em: 25 mar. 2021.

VAHID, B.R.; HAGHIGHI, M. Biodiesel production from sunflower oil over MgO/MgAl₂O₄ nanocatalyst: Effect of fuel type on catalyst nanostructure and performance. **Energy Conversion and Management**, v. 134, p. 290–300, 2017.

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

VIEIRA, J. S. C.; SOUSA, T.L.; ROSAS, L.S.; LIMA,A.L.; RONCONI, C.M.; MOTA,C. J. A. Esterificação e transesterificação homogênea de óleos vegetais contendo alto teor de ácidos graxos livres. *Química Nova*, v. 41, n. 1, p. 10–16, 2018.

WANG, C., LIU, Y., HUANG, M., XIANG, W., ZHOU, T., WU, X., MAO, J. Synergistic degradation of sulfamethoxazole in an oxalate-enhanced Fered-Fenton system: the critical heterogeneous solid-liquid interfacial mechanism and an insight in practical application. *J. Hazard Mater.*, v.2020, p.392,2020.

WANG, C; LIU,Y.; ZHOU, T.; HUANG, M.; MAO,J.; WU,X. Efficient decomposition of sulfamethoxazole in a novel neutral Fered-Fenton like/oxalate system based on effective heterogeneous-homogeneous iron cycle. *Chinese Chemical Letters*, v. 30, n. 12, p. 2231–2235, 2019.

WANG, J., CHEN, G., LIU, F., SONG, X., ZOU, G. Combined ozonation and aquatic macrophyte (*Vallisneria natans*) treatment of piggery effluent: water matrix and antioxidant responses. *Ecol. Eng.*, v.102, p.39–45,2017.

WANG, N.; ZHENG, T.; ZHANG, G.; WANG, P. A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 4, n. 1, p. 762–787, 2016.

WANG, J., SHI, J., ZHAO, Y., XUE, L., LI, G., WANG, B., HUANG, J., WU, S., GUO, X. Cardiorespiratory responses in healthy young adults with exposure to indoor airborne PAEs: a randomized, crossover trial of air purification. *Environ. Int.* v.156, p. 106761,2021.

WANG, Y., YU, J., HAN, P., SHA, J., LI, T., AN, W., LIU, J., YANG, M. Advanced oxidation of bromide-containing drinking water: a balance between bromate and trihalomethane formation control. *J. Environ. Sci.* 25, 2169–2176, 2013.

WU, C., CHEN, W., GU, Z., LI, Q. A review of the characteristics of Fenton and ozonation systems in landfill leachate treatment. *Sci. Total Environ.*, v.2020, p.143131,2020.

WU, T., ENGLEHARDT, J.D. Peroxone mineralization of chemical oxygen demand for direct potable water reuse: kinetics and process control. *Water Res.* 73, 362–372,2015.

WU, X. ; Zhu, F.; QI, J.; Zhao, L. Biodiesel Production from Sewage Sludge by Using Alkali Catalyst Catalyze. **Procedia Environmental Sciences, Selected Proceedings of the Tenth International Conference on Waste Management and Technology**, v. 31, p. 26–30, 2016.

XIANG, C.; LIU, S. Y.; FU, Y.; CHANG, J. A quick method for producing biodiesel from soy sauce residue under supercritical carbon dioxide. **Renewable Energy**, v. 134, p. 739–744, 2019.

XU, Q., SIRACUSA, G., DI GREGORIO, S., YUAN, Q. COD removal from biologically stabilized landfill leachate using Advanced Oxidation Processes (AOPs). **Process Saf. Environ. Protect.**, v.120, p. 278–285, 2018.

YAHYA, N. Y.; NGADI, N. ; JUSOH, M.; HALIM, N. A. A.Characterization and parametric study of mesoporous calcium titanate catalyst for transesterification of waste cooking oil into biodiesel. **Energy Conversion and Management**, v. 129, p. 275–283, 1 dez. 2016.

YANG, S., SONG, Y., CHANG, F., WANG, K. Evaluation of chemistry and key reactor parameters for industrial water treatment applications of the UV/O₃ process. **Environ. Res.**, v. 188, p.109660, 2020.

YE, Z.; Zhang, H.; Yang, L.; Wu, L.; Qian, Y. ;Geng, J. ;Chen, M. Effect of a solar Fered-Fenton system using a recirculation reactor on biologically treated landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**, SI: Honoring Brillas & Oturan. v. 319, p. 51–60, 2016.

ZHANG, H., CHOI, H.J., HUANG, C.-P. Treatment of landfill leachate by Fenton's reagent in a continuous stirred tank reactor. **J. Hazard Mater.**, v.136, p.618–623,2006.

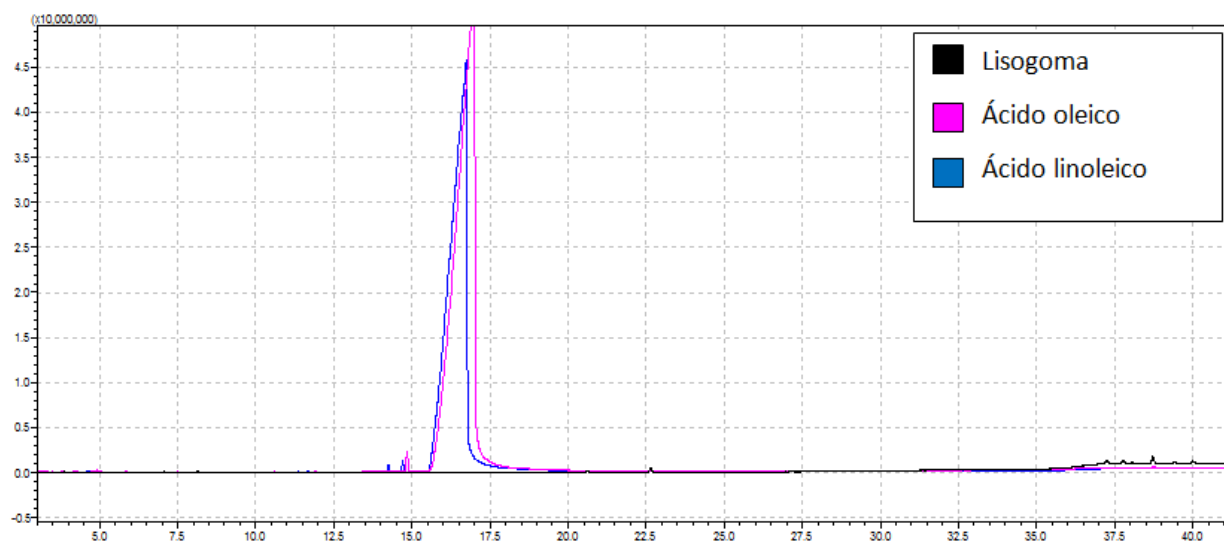
ZHAO, J., CAO, J., ZHAO, Y., ZHANG, T., ZHENG, D., LI, C. Catalytic ozonation treatment of papermaking wastewater by Ag-doped NiFe₂O₄: performance and mechanism. **J. Environ. Sci.** v. 97, p.75–84, 2020.

ZHIHUI, C., PENG, X. GC-MS identification of chemicals in lily root exudates. **J. Northwest Amp F Univ. - Nat. Sci.** Ed. 40, p.202–208,2012.

ZHU, S., XUE, M.-Y., LUO, F., CHEN, W.-C., ZHU, B., WANG, G.-X. Developmental toxicity of Fe₃O₄ nanoparticles on cysts and three larval stages of *Artemia salina*. **Environmental Pollution**, v. 230, p. 683–691, 2017.

ANEXOS

Anexo A – Comparativo dos espectros da amostra bruta da Lisogoma com os padrões ácido oleico e linoleico.



Anexo B – Comparativo dos espectros da amostra bruta da Lisogoma com as amostras tratadas com PEF-Fere- O_3 em 5, 15, 30 e 45 minutos.

