

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CAMPUS TRINDADE  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL  
CURSO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL

Lucas Rollin Hilsendeger

**UTILIZAÇÃO DE RESÍDUO LÍQUIDO DE GALVANOPLASTIA NO  
TRATAMENTO DE EFLUENTES ATRAVÉS DE PROCESSO FENTON**

Florianópolis

2020

Lucas Rollin Hilsendeger

**UTILIZAÇÃO DE RESÍDUO LÍQUIDO DE GALVANOPLASTIA NO  
TRATAMENTO DE EFLUENTES ATRAVÉS DE PROCESSO FENTON**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Programa de Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito para a obtenção do título de Engenheiro Sanitarista e Ambiental.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Maria Eliza Nagel Hassemer, Dr.<sup>a</sup>

Coorientadora: Dayane Gonzaga Domingos, Msc.

Florianópolis

2020

#### Ficha de identificação da obra

Hilsendeger, Lucas

Utilização de resíduo líquido de galvanoplastia no tratamento de efluentes através de processo Fenton / Lucas Hilsendeger ; orientadora, Maria Eliza Hassemer, coorientadora, Dayane Domingos, 2020.

72 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental, Florianópolis, 2020.

Inclui referências.

1. Engenharia Sanitária e Ambiental. 2. Tratamento de efluentes. 3. Efluentes industriais. 4. Processos oxidativos avançados. 5. Processo Fenton. I. Hassemer, Maria Eliza. II. Domingos, Dayane. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental. IV. Título.

Lucas Rollin Hilsendeger

**UTILIZAÇÃO DE RESÍDUO LÍQUIDO DE GALVANOPLASTIA PARA  
TRATAMENTO DE EFLUENTES ATRAVÉS DE PROCESSO FENTON**

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi julgado adequado para obtenção do Título de Engenheiro Sanitarista e Ambiental e aprovado em sua forma final pelo Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 20 de agosto de 2020.

---

Prof.<sup>a</sup> Maria Elisa Magri, Dr.<sup>a</sup>  
Coordenadora do Curso

**Banca Examinadora:**

---

Prof.<sup>a</sup> Maria Eliza Nagel Hassemer, Dr.<sup>a</sup>  
Orientadora  
Universidade Federal de Santa Catarina

Dayane Gonzaga Domingos, Msc.  
Coorientadora  
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Rodrigo de Almeida Mojedano, Dr.  
Avaliador  
Universidade Federal de Santa Catarina

Beatriz Lima S. K. Dalari, Msc.  
Avaliadora  
Universidade Federal de Santa Catarina

## **AGRADECIMENTOS**

Aos responsáveis do Laboratório Integrado de Meio Ambiente (LIMA) e Laboratório de Reuso das Águas (LARA) e todos os técnicos que se dispuseram e autorizaram a utilização de equipamentos e reagentes para tornar essa pesquisa possível.

À professora Maria Eliza Nagel Hassemer pela orientação, incentivo e por concessão de autonomia.

À minha coorientadora, Dayane Gonzaga Domingos, pela grande ajuda que prestou desde o primeiro dia em que nos conhecemos, sem nunca medir esforços para qualquer auxílio necessário, utilizando do seu rigor científico e proatividade para a realização de um trabalho sério e metódico, sem perder o bom-humor.

Ao meu pai, engenheiro, inventor, entusiasta. Progenitor da minha pessoa e da ideia primordial do tema que este trabalho aborda.

À todos aqueles que não citei, dos que fizeram e dos que fazem parte da minha vida, que me ajudaram a construir quem eu sou hoje. Obrigado.

De tanto ver, fiquei cego;  
surdo de tanto escutar.  
Ainda me sinto gente,  
mas não posso respirar.  
Tem veneno em toda terra,  
mil fumaças pelo ar.  
Não tem pássaro nem bicho,  
e monte líquido de lixo  
se tornou água do mar.

Belchior

## RESUMO

O setor industrial apresenta grande participação na poluição das águas. Poluentes complexos, como fenóis, matéria orgânica recalcitrante, corantes e metais pesados necessitam de tratamentos eficientes e específicos. Os processos oxidativos avançados (POA) estão entre as melhores alternativas para o tratamento de efluentes com poluentes de difícil degradação. Dentre os diversos POA, o processo Fenton se destaca, se mostrando um tratamento eficaz na degradação de diferentes contaminantes. Contudo, ainda existem limitações neste processo, como o elevado custo com insumos. A partir disso, o objetivo principal deste estudo foi avaliar o potencial de um resíduo líquido de indústria galvânica como regulador de pH e fonte de íons de ferro para o processo Fenton, utilizando três efluentes diferentes: efluente com fenol, efluente têxtil e lixiviado de aterro sanitário. Foi realizado um planejamento fatorial experimental, resultando para cada um dos três efluentes 10 ensaios com um ponto central com duas variáveis independentes definidas: dosagem de ácido galvânico (AG) e dosagem de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ). Os ensaios foram realizados em um teste de jarros, com uma agitação rápida de 120 rpm para as reações de oxidação, seguida de neutralização de pH da mistura com agitação lenta a 20 rpm finalmente seguida de sedimentação. Os metais foram quantificados nos efluentes brutos e tratados por meio de espectrometria de absorção atômica por chama (FAAS). Ainda foi testado fitotoxicidade dos efluentes brutos e tratados com sementes de *Lactuca sativa*. As eficiências foram de 100% para remoção de fenol, 97% de remoção de cor e turbidez para o efluente têxtil e 76% de remoção de DQO para lixiviado de aterro sanitário. Os ensaios do efluente contendo fenol cumprem os parâmetros exigidos pela resolução CONAMA nº 430/2011. Tanto o efluente têxtil quanto o lixiviado de aterro sanitário apresentaram metais acima do limite permitido pela resolução 430, necessitando de tratamentos posteriores específicos para a retirada de metais. Quanto à toxicidade, os efluentes tratados contendo fenol indicaram índice de germinação atóxica e baixas inibições de crescimento em sua maioria. O efluente têxtil bruto e alguns dos efluentes tratados com as diferentes dosagens de AG e  $H_2O_2$  apresentaram toxicidade elevada, principalmente em respeito aos efeitos letais (germinação), enquanto que um dos efluentes tratados se mostrou atóxico. Todos os efluentes de lixiviado se mostraram tóxicos às sementes, resultado já esperado, pois mesmo atingindo reduções de 76% de DQO, o mesmo ainda necessitaria de tratamentos complementares, podendo o processo Fenton servir como tratamento preliminar, por exemplo. O tratamento de efluentes pelo processo Fenton utilizando o ácido galvânico como fonte íons de ferro e regulador de pH se mostrou eficaz e viável para aplicação. Em alguns dos efluentes, as quantidades de metais extrapolaram os limites definidos pela resolução CONAMA nº 430, sendo necessário um estudo posterior em mais detalhes para a verificação da necessidade de tratamentos adicionais específicos para retirada de metais.

**Palavras-chave:** Processos oxidativos avançados. Processo Fenton. Resíduo de galvanização. Efluente têxtil. Lixiviado de aterro sanitário. Fenol.

## ABSTRACT

The industrial sector is a major contributor of water pollution. Complex pollutants such as phenols, recalcitrant organic matter, dyes and heavy metals need efficient and specific treatments. Advanced oxidation processes (AOP) are one of the most suitable alternatives for the treatment of effluents that contains complex pollutants. Among the different AOPs, the Fenton Process is highlighted for its effectiveness and versatility. However, there are still limitations of this process, such as the financial costs of the reagents needed. That being said, the main objective of this study was to evaluate the potential use of an acidic liquid residue generated from the galvanizing industrial sector as a pH regulator and ferrous source, for triggering the oxidation reactions of Fenton processes. Three different effluents were evaluated: effluent containing phenol, textile effluent and landfill leachate. The experiments were conducted following a factorial design. Each effluent had 10 configurations, with different dosages of galvanizing acid and hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). A jar test machine was used turned on fast mixing (120 rpm) during oxidation reactions, followed by slow mixing (20 rpm) for neutralization of pH and sludge sedimentation. Iron, zinc and chrome were quantified for all raw and treated effluents by atomic absorption (FLAA spectroscopy). The results showed 100% effectiveness of phenol removal, 97% removal of color and turbidity of the textile effluent and 76% removal of COD of the landfill leachate. The phenol effluent fulfilled the requirements of disposal of effluents according to Brazilian legislation, CONAMA n° 430/2011. Both textile effluent and landfill leachate showed metals concentrations above the permission limits, and for that reason would have to undergo specific treatments for metals removal. Moreover, the phytotoxicity effects were tested for all effluents using *Lactuca sativa* seeds. The treated phenol effluent showed non-toxic characteristics for germination and low toxicity for growing inhibitions. Some of the treated textile effluents showed high toxicity, mainly with respect to lethal effects (germination), while one of the treated effluents showed non-toxicity. All the jars of landfill leachate showed high toxicity, which was already expected. Even though the COD removal efficiency was high, this kind of effluent is too complex and would need complementary treatment, and the Fenton process applied in this study could serve as a pre-treatment, for example. The effluents treatment by Fenton process utilizing galvanization acid as pH regulator e ferrous source showed efficiency for its applicability. The metals exceeding regulations of some treated effluents have to be further studied in more details, to analyse the need of an additional treatment to remove metals in specific cases.

**Keywords:** Advanced oxidation processes. Fenton Process. Galvanization's effluent. Textile wastewater. Landfill leachate. Phenol

## LISTA DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| Figura 1 - Etapas do processo de galvanização.....   | 19 |
| Figura 2 - Concentração de metais solúveis em mol L <sup>-1</sup> em função do pH.....                                       | 23 |
| Figura 3 – Compostos fenólicos.....  | 25 |
| Figura 4 - Fluxograma das etapas do trabalho. ....   | 30 |
| Figura 5 - Tanques do processo de galvanização e amostra do ácido galvânico coletado.....                                    | 31 |
| Figura 6 – Placas incubadas com semente de alface para ensaios de toxicidade. ....   | 34 |
| Figura 7 – Cor final do efluente com fenol tratado com as diferentes dosagens de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....         | 41 |
| Figura 8 - Cor final do efluente com fenol com as diferentes dosagens de AG.....   | 42 |
| Figura 9 Cor e eficiência de remoção dos ensaios do efluente contendo fenol.....   | 42 |
| Figura 10 - Turbidez final do efluente com fenol com as diferentes dosagens de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . ....          | 43 |
| Figura 11 - Turbidez final do efluente com fenol com as diferentes dosagens de AG. ....                                      | 43 |
| Figura 12 - Turbidez e eficiência de remoção dos ensaios do efluente contendo fenol. ....                                    | 44 |
| Figura 13 - Resultados referente a análise de toxicidade com <i>Lactuca sativa</i> do efluente com fenol. ..                 | 46 |
| Figura 14 – Amostras do efluente com fenol bruto e dos efluentes finais dos ensaios 1 ao 10, respectivamente.....            | 47 |
| Figura 15 - Cor final do efluente têxtil tratado com as diferentes dosagens de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....           | 49 |
| Figura 16 - Cor final do efluente têxtil tratado com as diferentes dosagens de AG.....                                       | 49 |
| Figura 17 - Cor e eficiência de remoção dos ensaios com efluente têxtil. ....  | 50 |
| Figura 18 - Turbidez final do efluente têxtil tratado com as diferentes dosagens de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....      | 50 |
| Figura 19 - Turbidez final do efluente têxtil tratado com as diferentes dosagens de AG. ....                                 | 51 |
| Figura 20 - Turbidez e eficiência de remoção dos ensaios com efluente têxtil.....  | 51 |
| Figura 21 - Resultados referente a análise de toxicidade com <i>Lactuca sativa</i> do efluente têxtil.....                   | 54 |
| Figura 22 - Amostras do efluente têxtil bruto e dos efluentes finais dos ensaios 1 ao 10.....                                | 54 |
| Figura 23 – DQO final do lixiviado de aterro sanitário com as diferentes dosagens de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . ....    | 56 |
| Figura 24 – DQO final do lixiviado de aterro sanitário com as diferentes dosagens de AG. ....                                | 57 |
| Figura 25 – DQO e eficiência de remoção dos ensaios com lixiviado de aterro sanitário. ....                                  | 58 |
| Figura 26 - Cor final do lixiviado de aterro sanitário com as diferentes dosagens de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....     | 58 |
| Figura 27 – Cor final do lixiviado de aterro sanitário com as diferentes dosagens de AG. ....                                | 59 |
| Figura 28 - Turbidez final do lixiviado de aterro sanitário com as diferentes dosagens de AG. ....                           | 59 |
| Figura 29 – Turbidez final do lixiviado de aterro sanitário com as diferentes dosagens de AG.....                            | 60 |
| Figura 30 - Cor e eficiência de remoção dos ensaios com lixiviado de aterro sanitário. ....                                  | 60 |
| Figura 31 - Turbidez e eficiência de remoção dos ensaios com lixiviado de aterro sanitário.....                              | 61 |
| Figura 32 - Amostras do lixiviado de aterro sanitário bruto e dos efluentes finais dos ensaios 1 ao 10, respectivamente..... | 63 |

## LISTA DE TABELAS

|  |    |
|--|----|
| Tabela 1 – Valores de lançamento para Fe, Zn e Cr, Resolução CONAMA nº 430/2011.....   | 20 |
| Tabela 2 - Concentração de Fe <sup>2+</sup> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e eficiência de remoção de DQO e fenol do processo Fenton aplicado a efluentes sintéticos contendo fenóis..... | 26 |
| Tabela 3 - Concentração de Fe <sup>2+</sup> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e eficiência de remoção de DQO e cor do processo Fenton aplicado a efluente têxtil bruto. ....                 | 27 |
| Tabela 4 - Concentração de Fe <sup>2+</sup> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e eficiência de remoção de DQO do processo Fenton aplicado a lixiviado de aterro sanitário.....                | 29 |
| Tabela 5 - Análises realizadas para caracterização físico-química dos efluentes. ....  | 32 |
| Tabela 6 – Limites de quantificação do aparelho Varian 50-B para Fe, Zn e Cr.....  | 33 |
| Tabela 7 – Condições do planejamento fatorial. ....  | 35 |
| Tabela 8 – Níveis das variáveis independentes do planejamento fatorial. ....   | 36 |
| Tabela 9 - Parâmetros operacionais dos ensaios Fenton. ....  | 36 |
| Tabela 10 – Parâmetros avaliados para análise de eficiência do processo de tratamento. ....  | 37 |
| Tabela 11 - Características dos efluentes brutos utilizados no estudo. ....  | 38 |
| Tabela 12 – Tabela resumo com os melhores ensaios, dosagens e eficiência de remoção. ....  | 40 |
| Tabela 13 – Variáveis independentes e dependentes do efluente com fenol após ensaio. ....  | 40 |
| Tabela 14 - Níveis do Planejamento Fatorial do efluente com fenol em termos de ácido galvânico e ferro total.....  | 44 |
| Tabela 15 – Quantificação dos metais nos efluentes contendo fenol após processo Fenton.....  | 45 |
| Tabela 16 - Variáveis independentes e dependentes do efluente têxtil após ensaio.....  | 48 |
| Tabela 17 - Níveis do Planejamento Fatorial do efluente têxtil em termos de ácido galvânico e ferro total.....   | 52 |
| Tabela 18 - Quantificação dos metais nos efluente têxtil após processo Fenton. ....  | 52 |
| Tabela 19 - Variáveis independentes e dependentes do lixiviado de aterro sanitário após ensaio.....  | 55 |
| Tabela 20 - Níveis do Planejamento Fatorial do lixiviado de aterro sanitário em termos de ácido galvânico e ferro total.....   | 61 |
| Tabela 21 - Quantificação dos metais no lixiviado de aterro sanitário após processo Fenton. ....   | 62 |

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

POA – Processo Oxidativo Avançado  
DQO – Demanda Química de Oxigênio  
DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio  
COT – Carbono Orgânico Total  
INEA – Instituto Estadual do Ambiente  
CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente  
EPA – *Environmental Protection Agency*  
SC – Santa Catarina  
AG – Ácido Galvânico  
PEAD – Polietileno de Alta Densidade  
UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina  
ENS – Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental  
PVC – Policloreto de vinila  
RPM – Rotação por minuto  
FAAS – Espectrômetro de Absorção Atômica com Atomização por Chama.  
NTU – *Nephelometric Turbidity Unit*  
UV - Ultravioleta  
LARA – Laboratório de Reuso das Águas  
LIMA – Laboratório Integrado do Meio Ambiente  
ONU – Organização das Nações Unidas  
ACV – Análise de ciclo de vida

## SUMÁRIO

|              |  |           |
|--------------|--|-----------|
| <b>1</b>     | <b>INTRODUÇÃO</b> .....                                  | <b>15</b> |
| <b>2</b>     | <b>OBJETIVOS</b> .....                                   | <b>17</b> |
| 2.1          | OBJETIVO GERAL .....                                     | 17        |
| 2.2          | OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....                              | 17        |
| <b>3</b>     | <b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....                       | <b>18</b> |
| 3.1          | PROCESSO DE GALVANIZAÇÃO .....                           | 18        |
| 3.2          | PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS .....                     | 20        |
| <b>3.2.1</b> | <b>Processo Fenton</b> .....                             | <b>21</b> |
| 3.3          | EFLUENTES INDUSTRIAIS .....                              | 24        |
| <b>3.3.1</b> | <b>Efluente com fenol</b> .....                          | <b>24</b> |
| <b>3.3.2</b> | <b>Efluente têxtil</b> .....                             | <b>26</b> |
| <b>3.3.3</b> | <b>Lixiviado de aterro sanitário</b> .....               | <b>28</b> |
| <b>4</b>     | <b>METODOLOGIA</b> .....                                 | <b>30</b> |
| 4.1          | OBTENÇÃO DOS EFLUENTES UTILIZADOS NOS EXPERIMENTOS ..... | 30        |
| 4.2          | CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA .....                      | 32        |
| <b>4.2.1</b> | <b>Análise de metais</b> .....                           | <b>32</b> |
| 4.3          | ANÁLISE DE TOXICIDADE: .....                             | 33        |
| 4.4          | PLANEJAMENTO FATORIAL .....                              | 35        |
| 4.5          | ENSAIOS FENTON .....                                     | 36        |
| <b>5</b>     | <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....                      | <b>38</b> |
| 5.1          | DISCUSSÃO GERAL .....                                    | 38        |
| 5.2          | EFLUENTE COM FENOL .....                                 | 40        |
| <b>5.2.1</b> | <b>Fenol</b> .....                                       | <b>41</b> |
| <b>5.2.2</b> | <b>Cor e Turbidez</b> .....                              | <b>41</b> |
| <b>5.2.3</b> | <b>Metais</b> .....                                      | <b>44</b> |
| <b>5.2.4</b> | <b>Toxicidade</b> .....                                  | <b>45</b> |
| 5.3          | EFLUENTE TÊXTIL .....                                    | 48        |
| <b>5.3.1</b> | <b>Cor e Turbidez</b> .....                              | <b>48</b> |
| <b>5.3.2</b> | <b>Metais</b> .....                                      | <b>52</b> |
| <b>5.3.3</b> | <b>Toxicidade</b> .....                                  | <b>53</b> |
| 5.4          | LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO .....                      | 55        |
| <b>5.4.1</b> | <b>DQO</b> .....   | <b>56</b> |
| <b>5.4.2</b> | <b>Cor e Turbidez</b> .....                              | <b>58</b> |
| <b>5.4.3</b> | <b>Metais</b> .....                                      | <b>61</b> |
| <b>5.4.4</b> | <b>Toxicidade</b> .....                                  | <b>62</b> |
| <b>6</b>     | <b>CONCLUSÃO</b> .....                                   | <b>64</b> |
|              | <b>REFERÊNCIAS</b> .....                                 | <b>66</b> |

## 1 INTRODUÇÃO

A Organização das Nações Unidas (ONU), em sua agenda 2030 para o desenvolvimento sustentável, define 17 objetivos baseados em três pilares: econômico, social e ambiental. Apesar de integrados e indivisíveis, dentre os objetivos ambientais mais pertinentes para esse trabalho, citam-se: água potável e saneamento (objetivo 6); cidades e comunidades sustentáveis (objetivo 11); consumo e produção responsáveis (objetivo 12) e vida na água (objetivo 14). Em discrepância com esses objetivos, a falta de emprego da gestão ambiental em diversas indústrias resulta em grandes quantidades de águas residuais industriais lançadas no meio ambiente de maneira indevida, causando sérios impactos e desequilíbrios ambientais (GILPAVAS, CORREA-SÁNCHEZ, ACOSTA, 2019; ROCKSTRÖM et al., 2009; JACKSON, 2009; MEADOWS et al., 2004; WWF, 2014). Aterros sanitários e indústrias de diferentes ramos, como o têxtil e metal-mecânico podem gerar efluentes muito difíceis de se tratar, por possuírem poluentes como metais pesados, matéria orgânica recalcitrante e outras substâncias tóxicas e carcinogênicas (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2011).

Devido ao fato dos sistemas convencionais biológicos apresentarem limitações de tratamento para compostos de difícil degradação (DE BARROS et al., 2020; ZHANG et al., 2019; GILPAVAS, CORREA-SÁNCHEZ, ACOSTA, 2019; VERMA, HARITASH, 2019), os processos oxidativos avançados (POA) entram em evidência como boas alternativas para a degradação de poluentes resistentes aos processos biológicos (BEHROUZEH et al., 2020). Oxidação fotoquímica, sonoquímica, eletroquímica, processos UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e processos Fenton, são alguns dos POA que tem sido amplamente utilizados para a remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos complexos (ZHANG et al., 2019; BOKARE, CHOI, 2014; SHARMA, AHMAD, FLORA, 2018).

Dentre os diversos POA, o processo Fenton é considerado o mais popular devido a algumas vantagens, como uma ampla diversidade de aplicações, eficiência de tratamento para diferentes tipos de contaminantes, operação simples, rápida degradação e mineralização dos contaminantes (CHEN et al., 2011; WANG et al., 2016). Contudo, apesar do processo Fenton ser uma alternativa viável para o tratamento de águas residuais contendo diferentes poluentes, esse método apresenta algumas desvantagens, como: elevado custo, pH ideal de operação restrito (na faixa de 3) e necessidade de alta quantidade de íons de ferro (GILPAVAS, CORREA-SÁNCHEZ, ACOSTA, 2019; DONADELLI et al., 2018; SEGURA et al., 2015). Portanto, alternativas para minimizar as desvantagens do processo Fenton vem sendo estudadas,

como propõem GilPavas, Correa-Sánchez e Acosta (2019), ao utilizarem ferro derivado de sucata como fonte de íons férricos ( $\text{Fe}^{3+}$ ) para o desencadeamento das reações, demonstrando eficiência na remoção de corantes em efluente têxtil em um processo Fenton heterogêneo. Logo, a utilização de subprodutos para tentar contornar essas limitações, é considerada uma alternativa tecnológica mais atraente (BAUTISTA et al., 2008).

Atualmente, a atividade de galvanoplastia é largamente difundida e se faz presente em diversos ramos da indústria e comércio, tanto para fins de resistência a corrosão quanto para fins decorativos e de acabamento (PIROŠKOVÁ et al., 2012; BAO et al., 2016; WIERCINSKI, 2015). O processo de galvanização por imersão a quente possui uma sequência de etapas envolvendo líquidos extremamente ácidos e básicos, e dentre essas etapas o ácido de decapagem gera quantidade considerável de resíduo líquido contendo aproximadamente 60 a 150 g L<sup>-1</sup> de ferro, dentre outros metais presentes (BAO et al., 2016; COOK et al., 2011; STOCKS, WOOD, GUY, 2005).

No âmbito da Gestão Ambiental, dois conceitos modernos são a cada dia mais utilizados pela comunidade científica, entidades governamentais, organizações e empresas. São eles: economia circular e análise de ciclo de vida (ACV). Ambos são termos abrangentes que conversam entre si juntamente com o conceito de sustentabilidade. Economia circular pode ser definida como um sistema regenerativo que procura a minimização de recursos, resíduos, emissões e energia (GEISSDOERFER et al., 2017). Segundo a organização sem fins lucrativos *Circle Economy* (2008), um dos 7 elementos-chave para uma economia circular é a reutilização de resíduos como insumo para outros processos. Já a análise de ciclo de vida, consiste na técnica de avaliar aspectos ambientais e potenciais impactos associados a determinados produtos, processos ou serviços a partir de uma estimativa detalhada de impactos ambientais cumulativos resultantes, levando em consideração cada matéria prima e estágios do processo (EPA, 2006).

Desta forma, com o presente trabalho pretendeu-se abordar a utilização do resíduo líquido de uma das etapas do processo de galvanoplastia (decapagem), a fim de utilizá-lo como insumo no processo Fenton, visto que o resíduo é rico em íons de ferro e possui pH extremamente ácido, dois importantes elementos necessários para desencadear as reações Fenton. Para tal, foram conduzidos ensaios de bancada avaliando três efluentes distintos: efluente com fenol, efluente têxtil e lixiviado de aterro sanitário, avaliando as eficiências de remoção por meio de medição de diferentes parâmetros para cada efluente antes e depois da aplicação do tratamento. Uma vez demonstrado eficiente, um novo viés em respeito a ACV sobre o resíduo ácido de decapagem pode ser empregado, agregando valor a um resíduo que

antes era descartado gerando impactos e promovendo portanto a economia de recursos ambientais bem como financeiros.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo principal deste estudo é avaliar o potencial de um resíduo líquido de indústria galvânica como regulador de pH e fonte de íons de ferro para o tratamento de efluentes por Processo Oxidativo Avançado de Fenton homogêneo.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Definir os melhores parâmetros operacionais e faixas de concentrações de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  e pH por meio de realização de ensaios Fenton em escala de bancada com teste de jarros.
- Avaliar a eficiência do processo Fenton na remoção de fenóis, turbidez, cor e Demanda Química de Oxigênio (DQO) em efluente contendo fenol, efluente de indústria têxtil e lixiviado de aterro sanitário.
- Avaliar a influência do uso do resíduo líquido de galvanoplastia para processo Fenton quanto ao residual de metais pesados remanescentes nos efluentes finais e sua toxicidade.

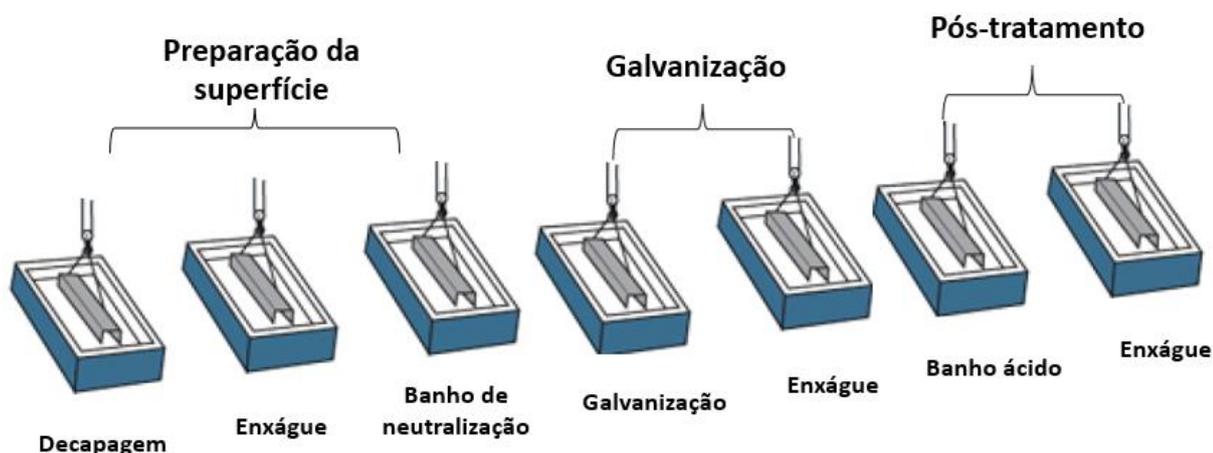
### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 PROCESSO DE GALVANIZAÇÃO

A galvanização (ou galvanoplastia) foi um processo patenteado pelo engenheiro francês Stanislaus Sorel em 1837, sendo nessa época definido como “procedimento para proteção contra oxidação de artigos de ferro ou aço” (Journal of the Franklin Institute, 1838). Atualmente, a galvanoplastia pode ser definida como deposição de camadas metálicas sobre um objeto, pelo fenômeno de eletrólise. Em outras palavras, o revestimento de metais nobres sobre outros menos resistentes e mais suscetíveis à corrosão. Além de proteger as peças contra corrosão, a galvanização confere maior condutividade e maior facilidade de solda à superfície, bem como melhoria estética do material (INEA, 2014; WIERCINSK, 2015).

A zincagem eletrolítica utiliza o zinco como metal protetor, podendo ser feito por meio de banhos alcalinos e ácidos (BUZZONI, 1991, WIERCINSK, 2015). Neste procedimento, primeiramente há a necessidade de um banho em meio ácido denominado “decapagem”, etapa onde acontece a remoção de óxidos, tintas, ferrugem e incrustações da superfície metálica. O ácido utilizado para o processo pode variar, sendo os mais usuais o ácido clorídrico (HCl), ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), ou ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>). É necessário que o ácido esteja presente no tanque em forma concentrada, com pH em torno de 1. Após a decapagem, as peças passam por banho em água, podendo conter detergentes, para evitar a contaminação dos banhos seguintes. A última etapa do pré-tratamento é um banho de neutralização, com utilização de líquidos fracamente alcalinos, como o hidróxido de sódio (soda cáustica) diluído. Após este pré-tratamento, o material é submetido à galvanização em si, em outro tanque contendo esferas de zinco, para que este metal seja aderido à superfície da peça. Depois disso, a peça passa novamente por enxágue seguido do último banho ácido, tendo por objetivo a maior fixação do zinco e conferência de aspecto espelhado ao material. Por fim, a peça passa por um último enxágue, e é secada ao ar livre (SAWALHA; AL-JABARI, 2016; WIERCINSKI, 2015). A Figura 1 exemplifica as etapas do processo de galvanização.

Figura 1 - Etapas do processo de galvanização.



Fonte: Adaptado de Sawalha (2016).

O líquido utilizado na etapa de decapagem precisa ser periodicamente renovado (INEA, 2014). Geralmente, pequena parcela do volume total é descartada para ser substituída por ácido puro, para garantir efetividade do processo. Além do pH extremamente ácido, esse resíduo possui grande quantidade de metais pesados, dentre eles ferro, zinco e cromo, que são poluentes inorgânicos que possuem efeito bioacumulativo e são altamente deletérios (INEA, 2014; SAWALHA; AL-JABARI, 2016). O cromo, por exemplo, é um metal que possui seis estados de oxidação (+I a +VI). As espécies que ocorrem naturalmente são cromo trivalente e hexavalente (SUNDARAM e RAGHAVAN, 2011). O Cr(III) é fundamental para os organismos vivos, enquanto que o Cr(VI) é tóxico e cancerígeno (DITTERT, 2011; ALI, MIRZA e BHATTI, 2015). O cromo hexavalente geralmente está na forma de cromato ( $\text{CrO}_4^-$ ) e dicromato ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^-$ ) (SELVI; PATTABHI; KADIRVELU, 2001), e está presente em diversas atividades industriais, como metal-mecânica e têxtil (GARDEA-TORRESDEY et al., 2000; HENA, 2010).

Por conta disso, os metais pesados sempre são motivo de atenção e estão presentes nas legislações ambientais em todo o mundo. A legislação portuguesa, por exemplo, restringe o lançamento de poluentes em corpos hídricos através do Decreto-Lei 236/98. Para ferro, o limite é de  $2 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $10 \text{ mg L}^{-1}$  para zinco e  $2 \text{ mg L}^{-1}$  para cromo (PORTUGAL, 1998). No Brasil, a resolução CONAMA nº 430/2011 dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes e determina valores específicos de lançamento para diversos poluentes em corpos hídricos, como ferro dissolvido, Cr(III), Cr(VI) e zinco total, conforme indica Tabela 1.

Tabela 1 – Valores de lançamento para Fe, Zn e Cr, Resolução CONAMA nº 430/2011.

| Metal            | Valores máximos<br>(mg L <sup>-1</sup> ) |
|------------------|--|
| Ferro dissolvido | 15                                       |
| Zinco total      | 5  |
| Cr(III)          | 1  |
| Cr(VI)           | 0,1                                      |

Para o atendimento dessas legislações, tecnologias e tratamentos eficientes devem ser aplicados, que requerem investimento e estruturas adicionais no processo industrial. Muitas vezes, os tratamentos convencionais não são suficientes, o que deve ser estudado caso à caso.

### 3.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os processos Oxidativos Avançados são processos químicos onde num ambiente altamente reativo busca-se reduzir à mineralização ou a compostos mais simples os poluentes tóxicos, inorgânicos e matéria orgânica recalcitrante em tempos de detenção de líquido inferiores aos processos biológicos ou tratamentos químicos convencionais, por conta da alta velocidade das reações de oxidação desencadeadas. Podem ser definidos como processo químico de oxidação em fase aquosa, protagonizados por radicais hidroxila (HO<sup>•</sup>), que são formados *in situ* ao longo do tratamento. Esses radicais HO<sup>•</sup> são altamente oxidantes, instáveis e pouco seletivos, ou seja, atacam compostos de maneira rápida e efetiva, produzindo sucessivas quebras mesmo nos mais estáveis poluentes, por adição à dupla ligação, abstração do átomo de hidrogênio ou transferência de elétron (ANDREOZZI et al., 1999; BELLO; ABDUL RAMAN; ASGHAR, 2019; CONTRERAS et al., 2002; CÓRDOVA, 2019; KLAVARIOTI; MANTZAVINOS; KASSINOS, 2009; OLLER; MALATO; SÁNCHEZ-PÉREZ, 2011).

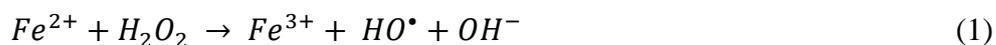
A formação de hidroxila pode ser motivada de diferentes formas, a depender dos reagentes e/ou condições que irão excitar compostos para essa geração. Fenton, fotocatalise, ultravioleta, ozonização, ultrassom e eletrólise são os principais POA investigados e aplicados atualmente, tal qual diferentes combinações desses métodos. Muitos estudos são conduzidos principalmente em escala piloto mas também em escala real à procura dos arranjos e resultados mais eficientes (BELLO; ABDUL RAMAN; ASGHAR, 2019; SHARMA; SANGHI, 2013). Independente do método ou combinações adotadas, o custo financeiro dos POA pode ser muito elevado, devido à aparelhagem e reagentes necessários, sendo esse o principal fator limitante para sua aplicação em larga escala (BRITTO; RANGEL, 2008; CÓRDOVA, 2019). Quando a

geração de radicais livres é iniciada, uma série de reações se seguirão. A complexidade química do conjunto de reações é muito alta e difícil de precisar, uma vez que dependem de diversos fatores e condições do sistema, como concentrações de radicais, oxigênio e de poluentes, tipo de contaminantes, pH, temperatura e presença de íons (PARSONS; WILLIAMS, 2005; CÓRDOVA, 2019).

### 3.2.1 Processo Fenton

Um dos métodos mais difundidos, e foco deste estudo, usa por princípio a reação de Fenton, em homenagem ao químico britânico Henry John Horstman Fenton, que observou pela primeira vez em 1894 que o íon ferroso ( $Fe^{2+}$ ) tinha capacidade de ativar o peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) para que este oxidasse o ácido tartárico. Essa observação despertou a curiosidade de cientistas e muitos estudos foram conduzidos para finalmente chegar à conclusão apresentada por Harber e Weiss (1934) de que o oxidante do ácido tartárico era o radical  $HO^\bullet$ , gerado da quebra do  $H_2O_2$  por conta da presença do  $Fe^{2+}$  agindo como catalisador (ANDREOZZI et al., 1999; PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006).

As reações químicas envolvidas no processo Fenton envolvem diferentes espécies de ferro e ao reagir com  $H_2O_2$  acabam gerando outras espécies de agentes oxidantes, especialmente o radical hidroxila ( $HO^\bullet$ ) (Equação 1) (GIL PAVAS et al., 2019; DE BARROS et al., 2020), que oxida os orgânicos contidos no efluente e gera compostos intermediários (Equação 2), podendo ser posteriormente convertidos em dióxido de carbono e água, atingindo a mineralização total (Equação 3) (GUERREIRO et al., 2016).



Como citado anteriormente, o  $HO^\bullet$  pode interagir com os compostos através de três mecanismos: adição à dupla ligação, que ocorre com compostos orgânicos que possuem anéis aromáticos ou ligações duplas de carbono (Equação 4); abstração de hidrogênio, que ocorre com compostos orgânicos insaturados (Equação 5) e transferência de elétrons, que ocorre quando o radical  $HO^\bullet$  interage com íons inorgânicos (Equação 6) (ALALM et al., 2015;

BELLO; ABDUL RAMAN; ASGHAR, 2019; CÓRDOVA, 2019; HUANG et al., 1993; MUNOZ et al., 2015; PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006).



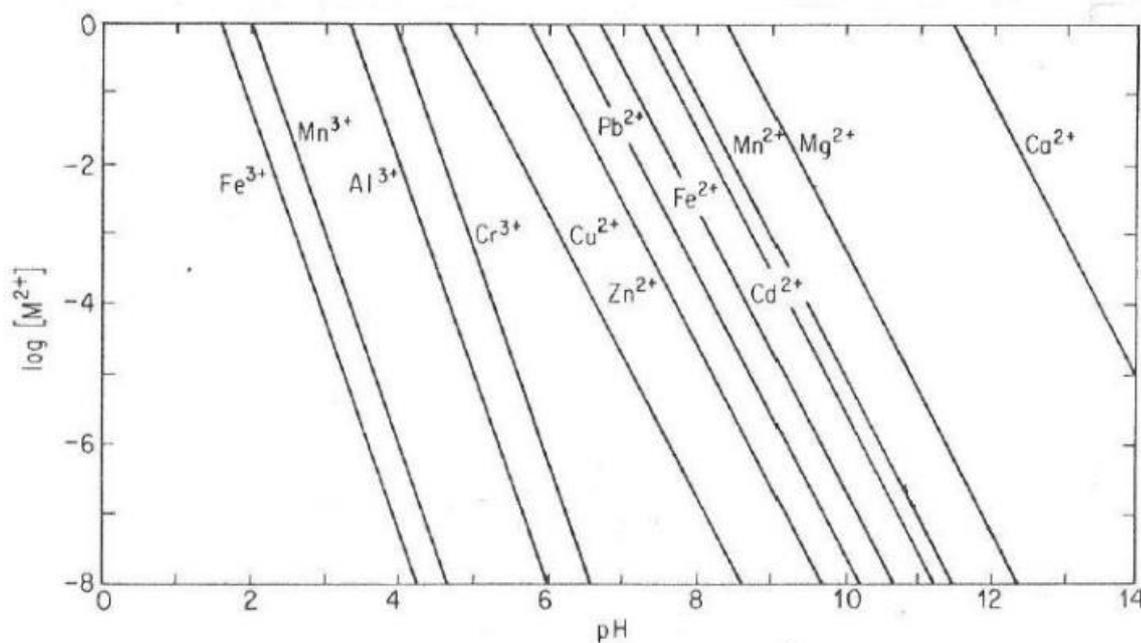
Reitera-se que essas equações descritas são apenas uma generalização do processo, que de fato é muito mais complexo e envolvem muitas outras reações, podendo ser agrupadas em reações de iniciação, propagação e terminação (MUNOZ et al., 2015; BELLO; ABDUL RAMAN; ASGHAR, 2019). Após as reações de degradação dos contaminantes *per se*, o pH da mistura deve ser neutralizado, para que ocorra a coagulação seguida de sedimentação do ferro, que se torna insolúvel com o aumento do pH (UMAR; AZIZ; YUSOFF, 2010).

Dentre as principais vantagens do processo Fenton perante outros POA destacam-se: efetividade e simplicidade do processo bem como dos aparatos necessários; facilidade de obtenção, segurança e baixo impacto dos reagentes utilizados; versatilidade para aplicação em efluentes das mais diversas naturezas, como por exemplo efluentes contendo fenol (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2011; CONTRERAS et al., 2002; GÜMÜS, 2016), efluente têxtil (BLANCO et al., 2012; GILPAVAS; DOBROSZ-GÓMEZ; GÓMEZ-GARCÍA, 2017; KARTHIKEYAN et al., 2011; LUCAS; PERES, 2006; MERICİ; KAPTAN; ÖLMEZ, 2004; XU et al., 2004) e lixiviado de aterro sanitário (DENG; ENGLEHARDT, 2006; HERMOSILLA; CORTIJO; PAO, 2009; LOPEZ et al., 2004; ZHANG; JIN; HUANG, 2005), dentre muitos outros. Como principais desvantagens destacam-se a produção de lodo, que pode ser de difícil descarte, resultando num subproduto poluidor, bem como a estreita faixa de pH operacional, resultando em altos gastos com adição de reagentes para regulá-lo (BELLO; ABDUL RAMAN; ASGHAR, 2019)

De acordo com Bello et al. (2019), dentre os principais parâmetros operacionais que afetam o processo Fenton estão a razão entre quantidade dos reagentes  $H_2O_2$  e  $Fe^{2+}$ , pH, tempo de reação e natureza do efluente a ser tratado. Quanto mais peróxido de hidrogênio adicionado, maior será a quantidade de radical hidroxila gerado. Contudo, a adição em excesso leva ao efeito sequestrante do  $H_2O_2$  sobre o  $HO\cdot$  convertendo-o à  $HO_2\cdot$ , que é menos reativo (AHMADI et al., 2015), bem como efeitos de toxicidade se houver elevada concentração de peróxido de hidrogênio residual ao fim do processo. O  $Fe^{2+}$  age como catalisador para a decomposição do

$\text{H}_2\text{O}_2$  e portanto, quanto mais íon ferroso é adicionado, mais rápida será essa decomposição. Porém, sua adição em excesso também levará ao efeito sequestrante do  $\text{HO}^\bullet$ , prejudicando a eficiência, bem como geração de lodo em excesso (MUANGTHAI et al., 2010). O pH da mistura é também de extrema importância, para garantir que o ferro presente na mistura esteja dissolvido, garantindo a produção de radical hidroxila. Diversos autores apontam o pH ótimo na faixa de 2,5 a 3,5 (CLARIZIA et al., 2017; CÓRDOVA, 2019; DENG; ENGLEHARDT, 2006; HERMOSILLA; CORTIJO; KOCHANY, 2009; PAO, 2009; PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006; UMAR; AZIZ; YUSOFF, 2010; ZHANG; JIN; HUANG, 2005). A Figura 2 demonstra as faixas de solubilidade de alguns metais, sendo possível concluir que o pH em torno de 3 garante que o ferro esteja em seu estado solúvel.

Figura 2 - Concentração de metais solúveis em mol  $\text{L}^{-1}$  em função do pH.



Fonte: Sawyer (1978).

Quanto a característica do efluente, é importante atentar mais uma vez aos efeitos sequestrantes sobre os radicais hidroxila, principalmente por conta de compostos inorgânicos como  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , que reagem com  $\text{HO}^\bullet$  e diminuem a sua disponibilidade na mistura.

Grosso modo, para o desencadeamento das reações Fenton, necessitam-se três reagentes: peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), íons de ferro e ácido para regulação de pH. Observa-se que o resíduo líquido gerado na etapa de decapagem pela indústria de galvanização à quente

possui dois dos elementos necessários para provocar as reações: ácido e presença de ferro. Esse fato coloca-o, portanto, como um potencial candidato para sua utilização neste processo e, se efetivo, grandes gastos financeiros atrelados a este podem ser consideravelmente diminuídos, além de trazer benefícios no que tange economia de custos ambientais.

Contudo, a presença de outros metais pesados nesse efluente deve ser analisada, uma vez que a sua utilização no processo Fenton pode gerar subprodutos ou outros poluentes indesejáveis.

### 3.3 EFLUENTES INDUSTRIAIS

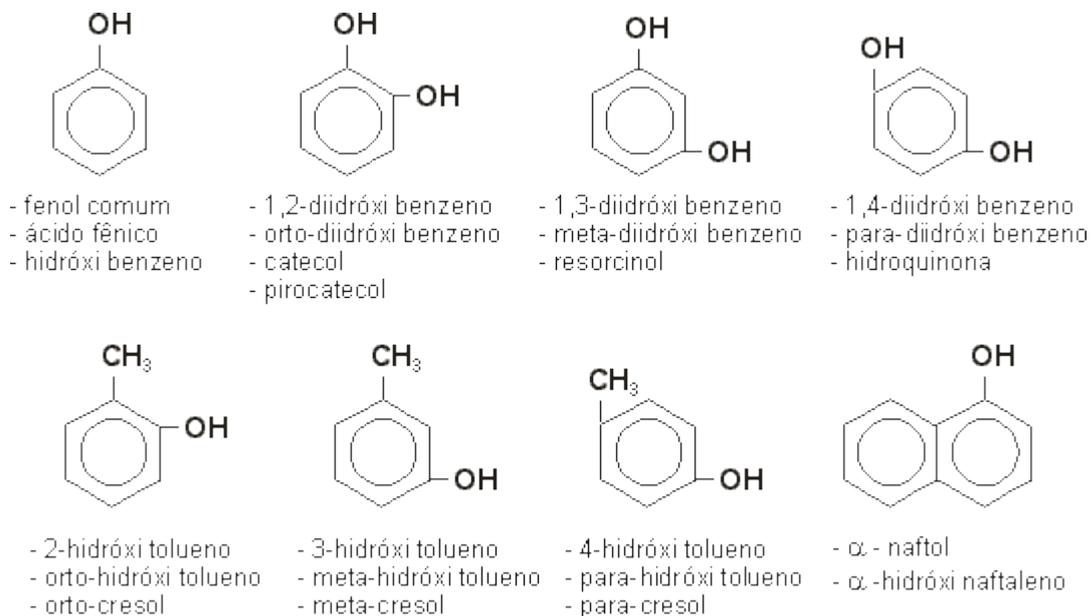
#### 3.3.1 Efluente com fenol

Compostos fenólicos possuem grande aplicabilidade em diversas áreas industriais, como petroquímica, tinturas, têxtil, pesticida, refinaria, alimentícia, farmacêutica, etc. Todos estes produtos utilizam fenol ou compostos fenólicos em alguma etapa do seu processo de fabricação, e de alguma forma acabam liberando resíduos no meio ambiente através de efluentes líquidos, sólidos ou gasosos (VIEIRA, 2017). Com o crescimento populacional e desenvolvimento industrial, a geração desses tipos de poluentes cresce cada vez mais. A presença de fenol em corpos hídricos contribui de maneira considerável para a poluição do meio, por conta da sua baixa biodegradabilidade e alta toxicidade, causando efeitos carcinogênicos e mutagênicos para seres humanos e para a vida aquática (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2011, 2012; GÜMÜS, 2016). Esses compostos são tóxicos aos peixes em concentrações de 1 a 2 ppm e tóxicos à maioria da vida aquática em concentrações na faixa de 10 a 100 ppm (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2012). Para humanos, inalação via oral pode causar sérios danos gastrointestinais e até mesmo morte quando ingerido em altas concentrações. Exposição via respiratória causa irritação no trato respiratório em curto prazo e doenças no fígado, rins, coração e pulmões no caso de exposições de longo prazo (ATSDR, 2007).

Fenóis são classificados pelo órgão ambiental federal estadunidense (EPA) como um dos poluentes prioritários desde 1976 (FREIRE, 2012), restringindo de maneira severa sua presença na água potável bem como em efluentes tratados para lançamento em corpos hídricos (SUBRAMANYAN, 2014; GÜMÜS, 2016). A resolução CONAMA nº 430/2011 determina o limite máximo de 0,5 mg L<sup>-1</sup> de fenol em efluentes para lançamento em corpos hídricos.

A Figura 3 demonstra alguns tipos de fenóis, caracterizado por possuir hidroxilas ligadas à um anel aromático, possuindo uma estrutura de ressonância que estabiliza a base conjugada (RAPPOPORT, 1984).

Figura 3 – Compostos fenólicos.



Fonte: Núcleo Olímpico de Incentivo ao Conhecimento (2019).

Na indústria de processamento de cortiça, uma grande quantidade de águas residuais altamente poluída é gerada durante a etapa de cozimento da cortiça (GARCIA-COSTA et al., 2020). O processo consiste na imersão das cortiças em água quente durante 1–2 horas, com o intuito de melhorar suas características físico-químicas, bem como à limpeza e desinfecção do material (FERNANDES et al., 2015; GARCIA-COSTA et al., 2020). Na indústria corticeira, as águas residuais produzidas durante o processo de cozimento são caracterizadas pelo seu baixo pH e baixa biodegradabilidade, além de alta concentração de compostos orgânicos como fenólicos e outros extratos de cortiça, como taninos.

A alta estabilidade e solubilidade dos fenóis, bem como a sua propriedade de inibição de crescimento bacteriológico faz com que tratamentos convencionais não sejam efetivos na sua remoção, necessitando por conta disso tratamentos mais eficazes. Processos Oxidativos Avançados como Fenton são opções efetivas na remoção de fenóis, conforme demonstram os diversos autores em seus trabalhos (Tabela 2) (ALNAIZY; AKGERMAN, 2000;

BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2011, 2012; GÜMÜS, 2016; SUZUKI; ARAKI; YAMAMOTO, 2015).

Tabela 2 - Concentração de  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  e eficiência de remoção de DQO e fenol do processo Fenton aplicado a efluentes sintéticos contendo fenóis.

| Fenol inicial ( $\text{mg L}^{-1}$ ) | $\text{H}_2\text{O}_2$ ( $\text{mg L}^{-1}$ ) | $\text{Fe}^{2+}$ ( $\text{mg L}^{-1}$ ) | Proporção molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ | Remoção de DQO (%) | Remoção de Fenol (%) | Autor                               |
|--------------------------------------|---|---|---|--------------------|----------------------|-------------------------------------|
| 200                                  | 500   | 4                                       | 125   | 82,59              | 100                  | Babuponnusami e Muthukumar (2012)   |
| 250                                  | 500   | 60                                      | 8,33  | 64,38              | 84,33                | Gümüs e akbal (2016)                |
| 95 a 99                              | 83,3  | 7,26                                    | 11,47   | -                  | 84,7                 | Esplugas et al. (2002)              |
| 95 a 99                              | 83,3  | 14,52                                   | 5,74  | -                  | 87,2                 | Esplugas et al. (2002)              |
| 95 a 99                              | 181,56  | 3,02                                    | 60,21   | -                  | 90                   | Esplugas et al. (2002)              |
| 95 a 99 <sup>a</sup>                 | 363,8   | 3,02                                    | 120,64  | -                  | 100                  | Esplugas et al. (2002) <sup>a</sup> |

<sup>a</sup> Experimentos de Esplugas et al. conduzidos com 1,01 a 1,06 mM, equivalente a 95 a 99  $\text{mg L}^{-1}$  de Fenol.

Fonte: Elaborado pelo autor.

### 3.3.2 Efluente têxtil

Efluentes da indústria têxtil contém altas concentrações de produtos químicos orgânicos e inorgânicos. As principais características do efluente gerado são Demanda Química de Oxigênio (DQO), Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), Carbono Orgânico total (COT), cor, turbidez, pH elevado, nutrientes (nitrogênio e fósforo), sais inorgânicos e matéria orgânica recalcitrante. A baixa biodegradabilidade característica desses efluentes se dá principalmente pela presença de corantes azóicos (corantes com grupamentos azo  $\text{N}=\text{N}$  ligados a sistemas aromáticos). Segundo Pinheiro et al. (2003), ativações bioquímicas, sulfatação, esterificação ou acetilação do grupo azo geram reativos intermediários que são capazes de se ligar à moléculas de DNA, promovendo altos potenciais de efeitos carcinogênicos e mutagênicos.

Além da característica mutagênica, quando descartados sem tratamento adequado, a cor e turbidez advindas desses corantes, são esteticamente desagradáveis e reduzem a penetração de luz nos corpos hídricos, diminuindo a eficiência da fotossíntese em plantas aquáticas e

impedindo seu crescimento natural. Grande desequilíbrio ambiental pode acontecer por conta disso, gerando danos severos à jusante do recebimento do efluente no corpo hídrico receptor (SHARMA; SANGHI, 2013). Tratamentos convencionais são considerados insatisfatórios para esses tipos de efluentes e são comuns os casos de efluentes indevidamente tratados lançados em corpos hídricos com diversos parâmetros em discordância com os permitidos por órgãos reguladores ambientais, como aponta por exemplo Geetha et al. (2008) no caso do crescimento descontrolado do setor industrial da região da cidade de Tiruppur, Índia. Os autores apontam grande foco de poluição do rio Noyyal e das águas subterrâneas da região por conta das diversas indústrias têxteis lá instaladas, comprometendo a população em pontos mais baixos da bacia hidrográfica que estavam utilizando a água poluída para diversos fins, inclusive agricultura, setor que se viu muito prejudicado após o crescimento industrial da região.

Os POA são alternativas eficientes para a remoção dos poluentes da indústria têxtil, comprovados por diversos estudos não somente aplicados em escala laboratorial mas também em escala real. O processo Fenton tem a capacidade de remover quase completamente a cor e parcialmente mineralizar os corantes em curto período de tempo, demonstrado pelos experimentos de muitos pesquisadores (Tabela 3) (BLANCO et al., 2012; GILPAVAS; DOBROSZ-GÓMEZ; GÓMEZ-GARCÍA, 2017; KARTHIKEYAN et al., 2011; LUCAS; PERES, 2006; MERIÇ; KAPTAN; ÖLMEZ, 2004; SHARMA; SANGHI, 2013; SOLMAZ et al., 2006; XU et al., 2004).

Tabela 3 - Concentração de  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  e eficiência de remoção de DQO e cor do processo Fenton aplicado a efluente têxtil bruto.

| DQO inicial (mg L <sup>-1</sup> ) | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg L <sup>-1</sup> ) | Fe <sup>2+</sup> (mg L <sup>-1</sup> ) | Proporção molar H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> | Remoção de DQO (%) | Remoção de cor (%) | Autor                             |
|-----------------------------------|---|--|---|--------------------|--------------------|-----------------------------------|
| -                                 | 1700  | 279,23                                 | 39,95   | 76 <sup>a</sup>    | 98                 | Xu et al. (2004) <sup>a</sup>     |
| -                                 | 32,64   | 10,94                                  | 4,9   | 21,6               | 97,5               | Lucas e Peres (2006) <sup>b</sup> |
| 2100                              | 1650  | 216                                    | 12,54   | 70                 | 96                 | Blanco et al. (2012)              |
| 668                               | 200   | 147,08                                 | 2,23  | 78                 | 95                 | Solmaz et al. (2006)              |
| 150                               | 400   | 36,78                                  | 17,86   | 71                 | 99                 | Meriç et al. (2003) <sup>c</sup>  |
| 150                               | 1000  | 82,75                                  | 19,85   | 84                 | 99                 | Meriç et al. (2003) <sup>d</sup>  |

<sup>a</sup> Xu et al. (2004) (COT) para cálculo de eficiência de remoção da matéria orgânica.

<sup>b</sup> Experimento de Lucas e Peres (2006) conduzido com  $1 \times 10^{-4}$  mol (equivalente à 99,2 mg L<sup>-1</sup>) de corante RB5.

<sup>c</sup> Experimento 1 de Meriç et al. (2003) conduzido com 100 mg L<sup>-1</sup> de RB5.

<sup>d</sup> Experimento 2 de Meriç et al. (2003) conduzido com 200 mg L<sup>-1</sup> de RB5.

Fonte: Adaptado de Agustina (2013).

### 3.3.3 Lixiviado de aterro sanitário

Aterros sanitários servem como principal mecanismo de disposição final de resíduos sólidos urbanos na maioria dos países, principalmente pela sua vantagem econômica perante outras destinações ou tratamentos. O lixiviado de aterro sanitário pode ser definido como líquido proveniente da decomposição físico-química e biológica dos resíduos dispostos juntamente com a água da chuva percolada entre as camadas de resíduos (EPA, 2008). A característica do lixiviado de aterro sanitário varia muito dependendo do local, índice pluviométrico, idade dos resíduos, etc (ABD EL-SALAM; ABU-ZUID, 2015; CÓRDOVA, 2019; FATTA; PAPADOPOULOS; LOIZIDOU, 1999). Resíduos mais novos possuem uma maior fração orgânica biodegradável. De maneira generalizada, matéria orgânica recalcitrante, amônia e metais pesados são os poluentes mais problemáticos para tratamento de lixiviado, apresentando elevados índices de DQO, DBO, cor e turbidez. Por possuir essa variada gama de poluentes, o lixiviado de aterro sanitário é altamente tóxico (DENG; ENGLEHARDT, 2006; FATTA; PAPADOPOULOS; LOIZIDOU, 1999; HERMOSILLA; CORTIJO; PAO, 2009; RENO et al., 2008).

Quando não tratados, ou tratados de maneira inadequada, esse tipo de efluente causa grande impacto no solo, águas superficiais, e principalmente nas águas subterrâneas, promovendo toxicidade para a biota, diminuição do oxigênio dissolvido e eutrofização, podendo também causar impactos diretos a humanos que eventualmente consumam ou utilizem águas contaminadas por lixiviado de aterro sanitário. Por conta desses fatores, extensivas medidas de controles são exigidas por órgãos ambientais, como a impermeabilização e adequada drenagem da área do aterro e controle e monitoramento da qualidade das águas subterrâneas do entorno (CÓRDOVA, 2019), além da necessidade de atendimento de todos os padrões de lançamento exigidos pela Resolução CONAMA nº 430/2011.

O tratamento de lixiviado é altamente complexo e pode ser muito custoso, necessitando de um processo multi-estágios para remoção satisfatória dos poluentes (SILVA et al., 2016). A agência ambiental do Reino Unido em seu documento-guia para o tratamento de lixiviado de aterro sanitário (2007) aponta diversos exemplos para o tratamento terciário e remoção de poluentes complexos específicos, como os tratamentos por osmose reversa, *air stripping*, e tratamentos por oxidação química, dentre eles a utilização de ozônio e peróxido de hidrogênio. Neste documento, os processos oxidativos avançados são vagamente citados como

uma alternativa eficiente porém ainda pouco aplicada nas estações de tratamento de lixiviado do Reino Unido.

Os autores citados na Tabela 4 à seguir confirmam com mais substância a efetividade dos POA (em específico o processo Fenton) no tratamento de lixiviado de aterro sanitário.

Tabela 4 - Concentração de  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  e eficiência de remoção de DQO do processo Fenton aplicado a lixiviado de aterro sanitário.

| Efluente  | DQO inicial<br>(mg L <sup>-1</sup> ) | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub><br>(mg L <sup>-1</sup> ) | Fe <sup>2+</sup><br>(mg L <sup>-1</sup> ) | Proporção<br>molar<br>H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> | Remoção<br>de DQO<br>(%) | Autor                            |
|---|--------------------------------------|--|---|---|--------------------------|----------------------------------|
| Lixiviado bruto                                   | 10540                                | 10000  | 830                                       | 19,8  | 60                       | Lopez et al. (2004)              |
| Lixiviado bruto                                   | 1000                                 | 2550   | 2790,3                                    | 1,5   | 70                       | Zhang et al. (2005)              |
| Lixiviado bruto                                   | 1321                                 | 2550   | 2790,3                                    | 1,5   | 75                       | Hermosilla et al. (2009)         |
| Lixiviado pré-tratado biologicamente              | 338                                  | 10   | 20  | 0,8   | 72                       | Welander e Henrysson (1998)      |
| Lixiviado pré-tratado por coagulação e floculação | 22400                                | 2500   | 2500                                      | 1,6   | 79                       | Palma e Erden (2004)             |
| Lixiviado pré-tratado por coagulação e floculação | 3530                                 | 34000  | 558                                       | 100   | 80                       | Rivas et al. (2004) <sup>a</sup> |

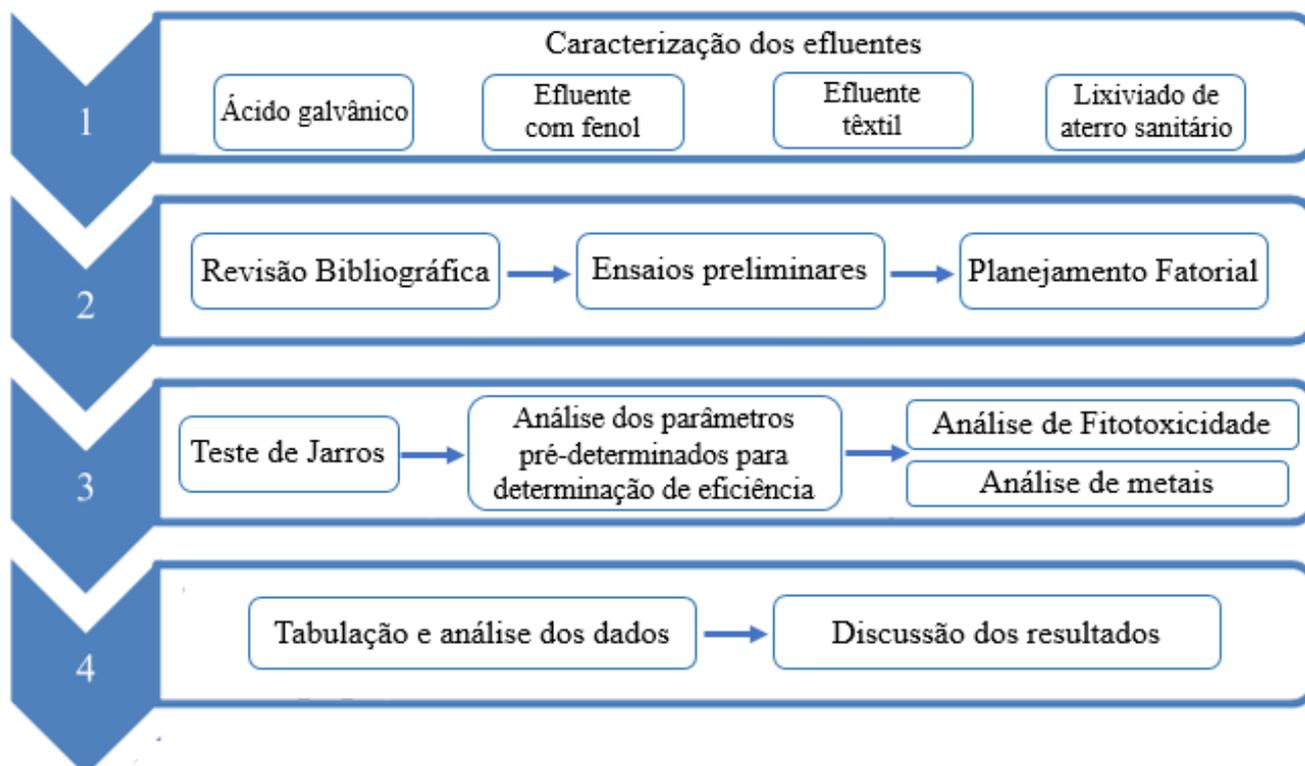
<sup>a</sup> Rivas et al. (2004) utilizaram o processo Foto-Fenton.

Fonte: Adaptado de Deng e Englehardt (2006); Umar et al. (2010)

## 4 METODOLOGIA

Para responder os objetivos desta pesquisa, o trabalho foi dividido em etapas, como pode ser observado através do fluxograma na Figura 4.

Figura 4 - Fluxograma das etapas do trabalho.



Fonte: Elaborado pelo autor.

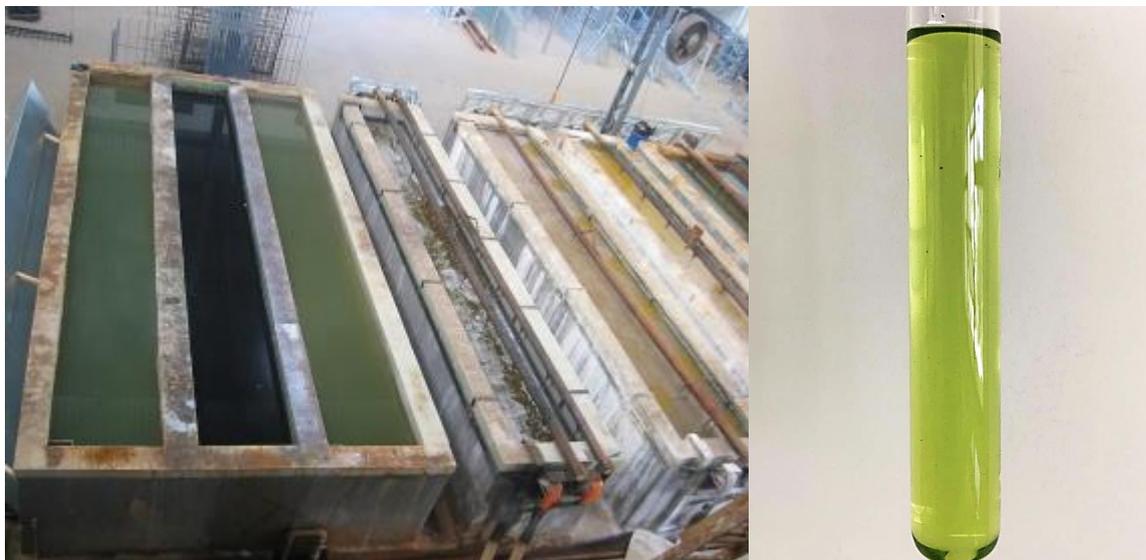
### 4.1 OBTENÇÃO DOS EFLUENTES UTILIZADOS NOS EXPERIMENTOS

#### Ácido galvânico

O líquido de galvanização da etapa de decapagem a ser utilizado como reagente para tratamento de efluentes por meio de processo Fenton foi obtido na empresa Zinca Rápido, localizada em São José/SC. O processo de decapagem à quente desse empreendimento consiste no banho de peças metálicas em ácido clorídrico concentrado, com pH extremamente ácido, variando de 0,1 a 0,5. Esse líquido fica contido em um reservatório de concreto de aproximadamente 17 m<sup>3</sup>, assim como os outros utilizados para os processos subsequentes, conforme indica a Figura 5, que também demonstra a aparência do ácido galvânico coletado. De acordo com o operador, uma vez por mês existe a substituição de cerca de 1 m<sup>3</sup> do ácido,

para que o líquido como um todo continue o processo de decapagem de maneira efetiva dentro do tanque.

Figura 5 - Tanques do processo de galvanização e amostra do ácido galvânico coletado.



Fonte: Zinca Rápido Comércio de Ferragens.

#### *Efluente com fenol*

O efluente contendo fenol foi obtido através do processo de lavagem de cortiças, atrelado à uma pesquisa em paralelo de Domingos (em andamento). O procedimento de limpeza foi realizado com imersão de cortiça triturada em água a aproximadamente 60°C sob agitação mecânica intensa. Foram realizadas seguidas lavagens com 1 hora de duração cada, até resultar numa água de lavagem sem cor.

#### *Efluente têxtil*

O efluente têxtil foi coletado na empresa HJ Tinturaria, localizada na cidade de Brusque/SC. O empreendimento conta com 300 funcionários e gera 120 m<sup>3</sup> de resíduo líquido por hora. O efluente foi coletado no tanque de equalização de entrada do sistema de tratamento, onde todos os resíduos líquidos dos diferentes processos de lavagem e tingimento se encontram e são homogeneizados.

### Lixiviado de aterro sanitário

O lixiviado foi obtido no Aterro Sanitário de Pescaria Brava/SC, administrado pela empresa Serrana Engenharia, que atende 18 municípios, dentre eles Tubarão, Capivari de Baixo, Laguna, Pescaria Brava, etc. O aterro foi aberto em 2003 e atualmente recebe mais de 10.000 toneladas de resíduos por mês. O lixiviado foi coletado em bombonas de PEAD de 15 L e acondicionado em compartimento de isopor com gelo para o seu transporte até a UFSC com o objetivo de manter as suas propriedades mais próximas possíveis das características do lixiviado *in loco*. Após o transporte, o efluente foi armazenado em refrigerador a temperatura em torno de 4 °C.

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

A Tabela 5 apresenta as análises e seus respectivos métodos utilizados para a caracterização físico-química dos efluentes trabalhados.

Tabela 5 - Análises realizadas para caracterização físico-química dos efluentes.

| Análises       | Métodos   |
|----------------|---|
| pH             | Eletroquímico Sonda multiparâmetros (QUIMIS®)                               |
| Cor Verdadeira | Espectrofotométrico ( $\lambda$ 465 nm) (HACH®, DR-4000)                    |
| Turbidez       | Turbidímetro (HACH® 2100Q)  |
| DQO            | Colorimétrico de refluxo fechado (HACH®, DR-4000)<br>Standard Methods 5220D |
| Fenol          | Método colorimétrico Nitroanilina (Kit Alfakit)                             |
| Metais totais  | Método adaptado de EPA 3010A (Varian 50-B)                                  |

### 4.2.1 Análise de metais

Foram realizadas as quantificações dos metais totais ferro, zinco e cromo tanto do ácido galvânico e dos efluentes brutos quanto dos efluentes submetidos ao processo Fenton, por meio de espectrometria de absorção atômica por chama (FAAS). As análises foram realizadas no Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental UFSC com equipamento Varian 50-B.

Para que as leituras sejam realizadas pelo equipamento, se faz necessária preparação prévia das amostras, denominada digestão ácida. O método utilizado para essa digestão foi

adaptado do órgão ambiental federal americano – *Environmental Protection Agency (EPA)* – 3010<sup>a</sup> (*Acid digestion of aqueous samples and extracts for total metals for analysis by FLAA or ICP spectroscopy*). O método consiste em acidificar 50 mL de cada amostra com 1,5 mL de ácido nítrico concentrado (HNO<sub>3</sub>) e aquecer os béqueres à 200 °C sob capela química até o volume das amostras serem reduzidos à metade. Em seguida, as amostras são retiradas da chapa de aquecimento para resfriamento até a temperatura ambiente. São então adicionados 1 mL de ácido clorídrico (HCl) (1:1) e 1,5 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado em cada béquer, recolodando-os na chapa até atingir ponto de fervura. Após esse processo, completa-se o volume com água ultrapura até atingir 50 mL. Quando as amostras reduzirem novamente seu volume para 25 mL, são retiradas para novo resfriamento. Por fim, é realizada filtração com filtro de 28 µm e nova adição de água ultrapura para completar 50 mL.

A Tabela 6 expressa os limites de quantificação do aparelho Varian 50-B. Valores abaixo desse limite não são considerados estatisticamente, por conta da não garantia de precisão.

Tabela 6 – Limites de quantificação do aparelho Varian 50-B para Fe, Zn e Cr.

| Elemento | Limite de Detecção<br>[mg L <sup>-1</sup> ] | Limite de Quantificação<br>[mg L <sup>-1</sup> ] |
|----------|---|--|
| Fe       | 0,0990                                      | 0,297  |
| Zn       | 0,0091                                      | 0,0273   |
| Cr       | 0,1360                                      | 0,408  |

#### 4.3 ANÁLISE DE TOXICIDADE:

A toxicidade do efluente final foi avaliada por bioensaios com sementes de *Lactuca sativa* (alface). Para os efeitos agudos foram considerados os índices de germinação das sementes e para determinação dos efeitos crônicos foi monitorado o desenvolvimento da planta através do crescimento da raiz e do hipocótilo. A metodologia utilizada foi proposta por Sobrero e Ronco (2004).

Para execução dos ensaios, um filtro de papel foi posicionado em cada placa de petri. Sobre os filtros, 20 sementes de alface foram depositadas de forma equidistante, em seguida adicionou-se 4 mL da solução teste (efluente) para saturação do papel filtro. Cada placa foi retida com uma cobertura de filme de PVC, e recoberta com papel alumínio. Após estes

procedimentos as placas foram incubadas por 120 horas em temperatura de 25°C, sob ausência de luz. Para cada amostra, foi testada a toxicidade em triplicata totalizando 60 sementes para cada ponto amostral. A Figura 6 ilustra a metodologia aplicada nos ensaios de toxicidade.

Figura 6 – Placas incubadas com semente de alface para ensaios de toxicidade.



Fonte: Elaborado pelo autor.

As respostas da toxicidade foram avaliadas a partir dos resultados do percentual de germinação e da inibição de crescimento das sementes, obtidos pela média e desvio padrão. A germinação seguiu como critério de avaliação o surgimento efetivo da raiz em relação ao controle positivo, esta foi calculada pela fórmula apresentada pela Equação 7. A inibição do crescimento foi determinada pelo comprimento do hipocótilo e da radícula da planta (Equações 8 e 9), baseando-se também no controle positivo.

$$\% \text{ germinação absoluta (GA)} = \frac{\text{n}^\circ \text{ de sementes germinadas}}{\text{n}^\circ \text{ de sementes}} \times 100 \quad (7)$$

$$\% \text{ inibição do crescimento relativo do hipocótilo (ICH)} = \frac{\text{MCHC} - \text{MCHA}}{\text{MCHC}} \times 100 \quad (8)$$

$$\% \text{ inibição do crescimento relativo da radícula (ICR)} = \frac{\text{MCrC} - \text{McrA}}{\text{MCrC}} \times 100 \quad (9)$$

Onde:

MCHC = média do comprimento do hipocótilo do controle positivo;

MCHA = média do comprimento do hipocótilo na amostra;

MCrC = média do comprimento da radícula do controle positivo

McrA = média do comprimento na radícula da amostra

#### 4.4 PLANEJAMENTO FATORIAL

O planejamento fatorial é um método que tem sido muito aplicado em pesquisas básicas e tecnológicas no design de experimentos em que as variáveis de interesse são avaliadas simultaneamente. Para sua utilização escolhem-se quais serão os fatores (variáveis) e os níveis em que as mesmas serão estudadas. Neste trabalho utilizou-se o planejamento fatorial completo de três níveis, avaliando o efeito de duas variáveis independentes, sendo realizados em duplicata e com um ponto central. A matriz planejamento fatorial foi obtida com auxílio do software *Statistica*, podendo ser observada através da Tabela 7.

Tabela 7 – Condições do planejamento fatorial.

| Ensaio | Ácido galvânico | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> |
|--------|-----------------|-------------------------------|
| 1      | -1              | -1                            |
| 2      | -1              | 0                             |
| 3      | -1              | 1                             |
| 4      | 0               | -1                            |
| 5      | 0               | 0                             |
| 6      | 0               | 1                             |
| 7      | 1               | -1                            |
| 8      | 1               | 0                             |
| 9      | 1               | 1                             |
| 10     | 0               | 0                             |

Após a definição das condições a partir dos ensaios preliminares e revisão bibliográfica, pôde-se definir as variáveis independentes e seus níveis para o planejamento fatorial, sendo elas as dosagens de ácido galvânico e peróxido de hidrogênio (Tabela 8). O planejamento fatorial apontou a necessidade de dez jarros (com duplicata do ponto central) para cada um dos três efluentes. As variáveis dependentes de resposta foram estabelecidas com base no objetivo de tratamento de cada efluente, levando em consideração seus poluentes mais agravantes.

Tabela 8 – Níveis das variáveis independentes do planejamento fatorial.

| Efluente  | Ácido galvânico [mL L <sup>-1</sup> ] |         |            | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [mg L <sup>-1</sup> ] |         |            |
|-----------|---------------------------------------|---------|------------|---|---------|------------|
|           | Nível Baixo                           | Central | Nível Alto | Nível Baixo   | Central | Nível Alto |
|           | (-1)                                  | (0)     | (+1)       | (-1)  | (0)     | (+1)       |
| Fenol     | 0,3                                   | 0,6     | 0,9        | 17,5  | 35      | 70         |
| Têxtil    | 2                                     | 3       | 4          | 70  | 140     | 210        |
| Lixiviado | 72                                    | 76      | 80         | 238   | 714     | 1190       |

#### 4.5 ENSAIOS FENTON

Os ensaios do processo Fenton foram conduzidos em escala de bancada utilizando um aparelho de teste de jarros micro controlado (Milan 2036) contendo 6 jarros. Para a realização dos ensaios foi utilizado 500 mL de amostra. Para a definição da quantidade de ácido galvânico e peróxido de hidrogênio a serem adicionados, além da revisão bibliográfica (Tabelas 2, 3 e 4), foram conduzidos testes preliminares que também serviram para a determinação do tempo de agitação rápida à 120 rpm (quando ocorrem as reações de oxidação), tempo de agitação lenta à 20 rpm para neutralização do pH e tempo de sedimentação do ferro, sem agitação, baseados também em literatura. O ácido galvânico é responsável tanto pela acidificação da mistura quanto pela adição de ferro necessário. Foi definida faixa de pH entre 2 a 4 e os testes preliminares serviram principalmente para determinar a quantidade de ácido a ser adicionada para que as misturas atingissem essa faixa de pH, sendo a quantidade de ferro consequência da dosagem de ácido. Para o processo de coagulação, o pH foi regulado na faixa de 6 a 8 utilizando uma mistura de cal virgem solubilizada em água. A Tabela 9 resume esses parâmetros e suas faixas.

Tabela 9 - Parâmetros operacionais dos ensaios Fenton.

|           | Ácido galvânico [mL L <sup>-1</sup> ] | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [mg L <sup>-1</sup> ] | Tempo de agitação rápida [minutos] | Tempo de agitação lenta [minutos] | Tempo de sedimentação [minutos] |
|-----------|---------------------------------------|---|------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|
| Fenol     | 0,3 a 0,9                             | 17,5 a 70   | 30                                 | 5                                 | 10                              |
| Têxtil    | 2 a 4                                 | 70 a 210  | 20                                 | 5                                 | 10                              |
| Lixiviado | 72 a 80                               | 238 a 1190  | 60                                 | 10                                | 30                              |

Como definido no planejamento fatorial, foram necessárias 10 simulações por efluente, realizados, portanto, em duas etapas com o aparelho de jarros. Todas as etapas foram realizadas em duplicatas. Primeiramente, adicionou-se 500 mL de amostra em cada jarro e o processo de agitação rápida à 120 rpm é acionado. Em seguida o ácido galvânico foi adicionado em cada jarro, com suas diferentes respectivas dosagens pré-estabelecidas. A regulagem do pH e a adição dos íons de ferro aconteceram simultaneamente com a adição do ácido, em seguida sendo adicionado o  $H_2O_2$ , para o início das reações de oxidação. Após passado o tempo de agitação rápida pré-estabelecido para cada tipo de efluente (Tabela 8), iniciou-se o processo de agitação lenta à 20 rpm, onde o pH foi regulado na faixa de 6 a 8 com a adição de uma mistura de cal. Passado o tempo de agitação lenta, o aparelho de jarros foi desligado, e começou o processo de sedimentação do ferro. Em seguida, parte das amostras foram filtradas em filtro de papel e armazenadas para as análises.

Para avaliar a eficiência do processo de tratamento foram realizadas as análises descritas na Tabela 10.

Tabela 10 – Parâmetros avaliados para análise de eficiência do processo de tratamento.

| Efluente com Fenol | Lixiviado         | Efluente Têxtil   |
|--------------------|-------------------|-------------------|
| Fenol              | DQO               | Cor               |
| Cor                | Cor               | Turbidez          |
| Turbidez           | Turbidez          | $H_2O_2$ Residual |
| $H_2O_2$ Residual  | $H_2O_2$ Residual | pH                |
| pH                 | pH                | Toxicidade        |
| Toxicidade         | Toxicidade        | Metais            |
| Metais             | Metais            |                   |

As análises de fenol, cor, turbidez, pH, DQO e toxicidade, foram realizadas conforme descrito na Tabela 5 do item 4.2. A determinação de  $H_2O_2$  residual foi avaliado espectrometricamente (Hach DR/4000), utilizando metodologia modificada recomendada por Oliveira et al. (2001). Neste procedimento, o peróxido de hidrogênio reage com vanadato de amônio, o que leva a formação do cátion peroxovanádio, que absorve fortemente em  $\lambda = 446$  nm. Para tal, foram adicionados 4 mL de solução de vanadato e 2 mL de amostra em um tubo de ensaio, seguido de leitura no espectrofotômetro no comprimento de 446 nm.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 DISCUSSÃO GERAL

Na Tabela 11 estão apresentadas as características dos efluentes utilizados neste estudo. É importante ressaltar a quantificação de metais presentes no ácido galvânico coletado na indústria, visto que a quantidade de ferro é de extrema importância para a efetivação das reações Fenton, e a quantidade de Zinco e Cromo interferem diretamente na toxicidade.

Tabela 11 - Características dos efluentes brutos utilizados no estudo.

| Parâmetro                   | Efluente |        |           |        |
|-----------------------------|----------|--------|-----------|--------|
|                             | Fenol    | Têxtil | Lixiviado | AG     |
| DQO [mg L <sup>-1</sup> ]   | -        | -      | 4839,1    | -      |
| Cor [PtCo]                  | 710      | 1920   | 14150     | -      |
| Turbidez [NTU]              | 20,6     | 40,1   | 278,25    | -      |
| Fenol [mg L <sup>-1</sup> ] | 13,42    | -      | -         | -      |
| pH                          | 6,85     | 7,48   | 7,89      | 0,1    |
| Ferro [mg L <sup>-1</sup> ] | 0,824    | 0      | 28,08     | 67074  |
| Zinco [mg L <sup>-1</sup> ] | 0,448    | 0,171  | 4,89      | 773,55 |
| Cromo [mg L <sup>-1</sup> ] | 0        | 3,69   | 6,43      | 119,56 |

É sabido que a quantidade de ferro, de peróxido de hidrogênio adicionados e o pH da mistura são os fatores mais importantes para a degradação ou não dos poluentes pelo processo Fenton. Diversos autores apontam o pH em torno de 3 como o pH ótimo para o desencadeamento das reações Fenton e consequente degradação da matéria orgânica (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2011; DENG; ENGLEHARDT, 2006; GHONEIM; EL-DESOKY; ZIDAN, 2011; GÜMÜS, 2016; HERMOSILLA; CORTIJO; PAO, 2009; WANG et al., 2008; ZHOU et al., 2007). Neste estudo, o pH está diretamente relacionado com a quantidade de ferro, tendo em vista que o ácido galvânico é tanto o regulador do pH quanto a fonte de ferro da mistura. Para cada efluente estudado foram definidos experimentalmente os pontos centrais de adição de ácido galvânico e consequentemente de ferro a partir da relação entre a quantidade adicionada e alcance do pH 3.

O peróxido de hidrogênio se transforma no radical hidroxilo após reação com o íon Fe(II). A quantidade adicionada deve ser suficiente para que garanta a degradação da maior quantidade de matéria orgânica possível mas que não seja extrapolada, evitando tanto efeitos

sequestrantes que o próprio peróxido de hidrogênio pode exercer sobre o radical hidroxila quanto  $\text{H}_2\text{O}_2$  residual após as reações, uma vez que o peróxido de hidrogênio apresenta certo nível de toxicidade, podendo inibir o crescimento microbiano tanto em corpos hídricos quanto no caso de necessidade da combinação de tratamento biológico após processo Fenton, muitas vezes necessário. Adicionalmente, o excesso de  $\text{H}_2\text{O}_2$  resulta na flotação do ferro na etapa de decantação, dado à ascensão de microbolhas resultantes do desprendimento de  $\text{O}_2$  (DENG; ENGLEHARDT, 2006; KIM et al., 2001 LAU et al., 2001). Para definição das dosagens de  $\text{H}_2\text{O}_2$  para cada um dos três efluentes trabalhados, primeiramente foram aplicados valores intermediários entre a maioria dos trabalhos publicados sobre o assunto, resumidos nas Tabelas 2, 3 e 4. Trabalhou-se com a definição do nível alto de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a partir da eminência do aparecimento de microbolhas, que se deu em  $70 \text{ mg L}^{-1}$  para o efluente com fenol,  $210 \text{ mg L}^{-1}$  para efluente têxtil e  $1190 \text{ mg L}^{-1}$  para lixiviado de aterro sanitário.

As análises de metais pelo método FAAS indicaram presença de cromo na maioria dos efluentes finais. Por conta de limitações dos equipamentos, não foi possível diferenciar o Cr(III) do Cr(VI), impossibilitando comparar os resultados com os limites permitidos pela Resolução CONAMA nº 430/2011. Porém, independente de qual valência o cromo se encontra, todos os limites são excedidos para os efluentes têxtil e de lixiviado. Ressalta-se que de ambos os efluentes, o valor de cromo total nas amostras brutas foram mais altas que em todos os efluentes finais. Mais detalhes dos resultados serão discutidos nos próximos itens.

São diversas as formas de tratamento para a remoção do Cr (VI) ou para a redução do cromo hexavalente à cromo trivalente. Diversos estudos analisam diferentes formas e elementos para essa remoção. Um dos métodos mais simples consiste primeiramente na redução do Cr(VI) para Cr(III) utilizando metabissulfito de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ) e posterior sedimentação do Cr(III) ajustando o pH da mistura entre 8 e 10 (CHANG, 2003). Hena (2010) aponta que esse método, apesar de eficiente, necessita de estrutura adicional para decantação e pode gerar muito lodo, e sugere a utilização de um adsorvente não-convencional de baixo custo, o polímero poli 3-metil tiofeno, gerado a partir da técnica de polimerização utilizando cloreto férrico, clorofórmio e quitosana. Outra possibilidade simples e eficiente, é a filtração em carvão ativado, conforme indica Selvi et al. (2001).

A Tabela 12 resume quais foram os ensaios com melhor eficiência de remoção dos contaminantes medidos e aponta as suas eficiências.

Tabela 12 – Tabela resumo com os melhores ensaios, dosagens e eficiência de remoção.

| Tipo de efluente              | Melhor ensaio | Ácido galvânico [mL L <sup>-1</sup> ] | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [mg L <sup>-1</sup> ] | Remoção de Fenol | Remoção de DQO | Remoção de Cor | Remoção de Turbidez |
|-------------------------------|---------------|---------------------------------------|---|------------------|----------------|----------------|---------------------|
| Fenol                         | 2             | 0,3                                   | 35  | 100%             | -              | 99,2%          | 97%                 |
| Têxtil                        | 6             | 3                                     | 210   | -                | -              | 95,6%          | 95,7%               |
| Lixiviado de aterro sanitário | 3             | 72                                    | 1190  | -                | 76%            | 97%            | 95%                 |

## 5.2 EFLUENTE COM FENOL

Para o efluente com fenol foram definidas 5 variáveis dependentes: Fenol, Cor, Turbidez, pH e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual. A Tabela 13 apresenta as variáveis independentes e dependentes.

Tabela 13 – Variáveis independentes e dependentes do efluente com fenol após ensaio.

| Ensaio | Variáveis Independentes |                               | Variáveis dependentes – Resposta                     |                             |          |     |  |
|--------|-------------------------|-------------------------------|--|-----------------------------|----------|-----|--|
|        | Ácido galvânico         | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | Fenol  | Cor                         | Turbidez | pH  | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Residual |
|        | [mg L <sup>-1</sup> ]   | [mg L <sup>-1</sup> ]         | [mg L <sup>-1</sup> C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O] | [mg Pt Co L <sup>-1</sup> ] | [NTU]    |     |  |
| 1      | 0,3                     | 17,5                          | 0  | 17,0                        | 1,69     | 8,6 | 2,83                                   |
| 2      | 0,3                     | 35                            | 0  | 6,0                         | 0,54     | 8,6 | 2,88                                   |
| 3      | 0,3                     | 70                            | 0  | 7,5                         | 0,90     | 8,2 | 2,97                                   |
| 4      | 0,6                     | 17,5                          | 0  | 12,5                        | 2,20     | 8,1 | 2,93                                   |
| 5      | 0,6                     | 35                            | 0  | 8,0                         | 1,82     | 8,0 | 2,805                                  |
| 6      | 0,6                     | 70                            | 0  | 4,0                         | 2,02     | 8,2 | 2,86                                   |
| 7      | 0,9                     | 17,5                          | 0  | 2,5                         | 1,52     | 7,4 | 2,87                                   |
| 8      | 0,9                     | 35                            | 0  | 2,5                         | 1,03     | 7,6 | 2,94                                   |
| 9      | 0,9                     | 70                            | 0  | 3,0                         | 0,85     | 7,6 | 2,86                                   |
| 10     | 0,6                     | 35                            | 0  | 8,0                         | 3,56     | 8,1 | 3,01                                   |

Os ensaios de número 2, 7, 8 e 9 apresentaram ótimos resultados de eficiência de remoção de cor e turbidez. Visando uma maior economia de ácido galvânico, bem como uma garantia de menor adição dos metais desnecessários e com efeitos tóxicos (zinco e cromo) que estão atrelados ao ácido, escolheu-se, portanto, o jarro de número 2 como as dosagens ótimas de ácido galvânico e peróxido de hidrogênio, uma vez que nesse ensaio utiliza-se menos ácido.

### 5.2.1 Fenol

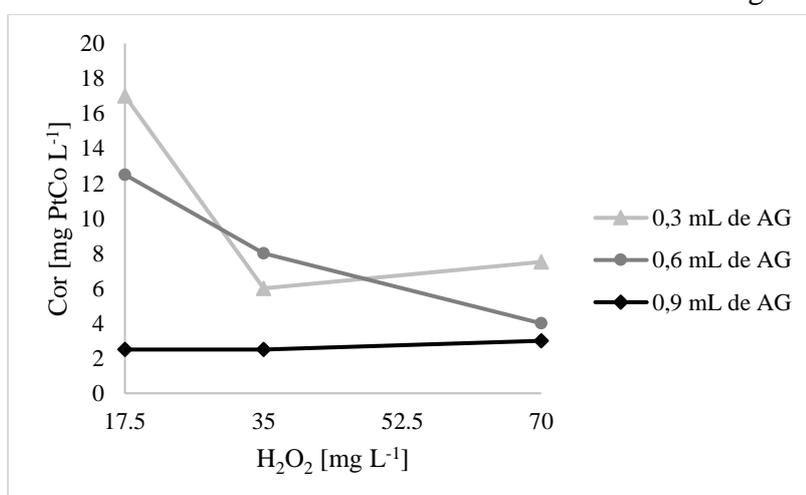
Os resultados demonstraram que o processo Fenton foi capaz de degradar 100% dos fenóis totais do efluente em pouco tempo de reação, atendendo a legislação do CONAMA 430/2011, corroborando resultados encontrados por Babuponnusami e Muthukumar (2012) e Esplugas et al. (2002)<sup>a</sup>, que também evidenciaram a remoção de 100% de fenol. O radical hidroxila tem capacidade de se ligar ao anel benzênico por meio de adição à dupla ligação (Equação 4). Depois que o anel aromático é reduzido à intermediários mais simples, sucessivas quebras podem acontecer até a mineralização desse composto (Equações 2 e 3)



### 5.2.2 Cor e Turbidez

Em respeito à cor, todos os ensaios apresentaram boa eficiência de remoção, de 97 à 99,6%. Apenas os jarros 1 e 4 apresentaram remoção abaixo de 99%. Esses dois ensaios possuem em comum a dosagem de peróxido de hidrogênio de nível baixo, indicando que a degradação de poluentes nesses dois jarros provavelmente foi inferior por conta da menor quantidade de  $H_2O_2$  e conseqüentemente de radicais hidroxila. O gráfico da Figura 7 demonstra a influência e eficácia de remoção de cor das dosagens de peróxido de hidrogênio independentemente das dosagens de AG. Observa-se que a dosagem que apresentou os melhores resultados foi a de nível médio ( $35 \text{ mg L}^{-1}$ ).

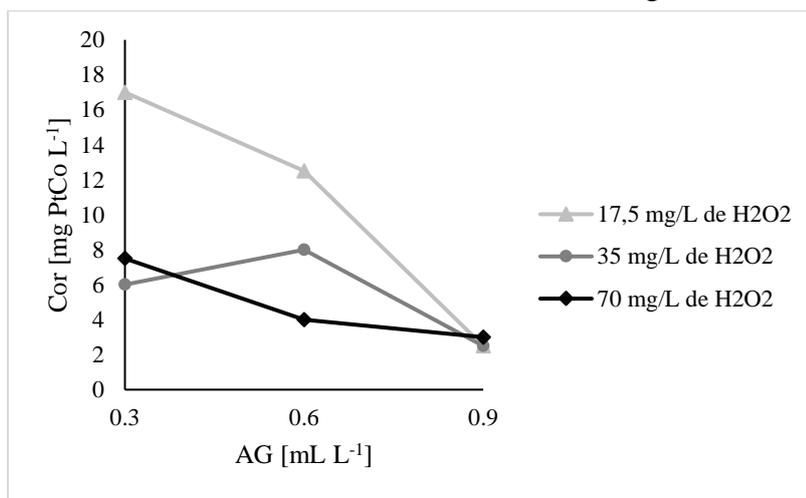
Figura 7 – Cor final do efluente com fenol tratado com as diferentes dosagens de  $H_2O_2$ .



Fonte: Elaborado pelo autor.

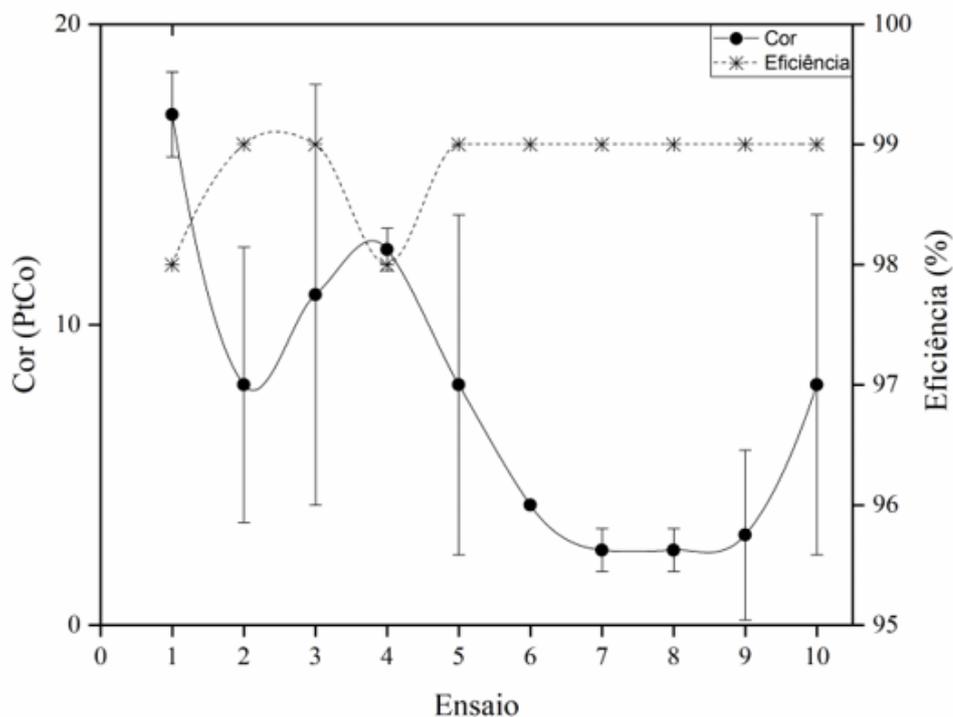
A dosagem ótima de AG para remoção de cor foi de  $0,9 \text{ mL L}^{-1}$  (nível alto) para todas as dosagens de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , conforme indica Figura 8. Três ensaios apresentaram praticamente a mesma eficiência de remoção de cor de 99,6%, os de número 7, 8 e 9, reiterando a melhor eficiência do nível alto de AG (Figura 9). As barras verticais dos gráficos representam os desvios padrões. Os jarros 2, 3, 5 e 10 apresentaram desvios padrões mais elevados, enquanto que os de número 7, 8 e 9 apresentaram resultados mais consistentes com baixos desvios.

Figura 8 - Cor final do efluente com fenol com as diferentes dosagens de AG.



Fonte: Elaborado pelo autor.

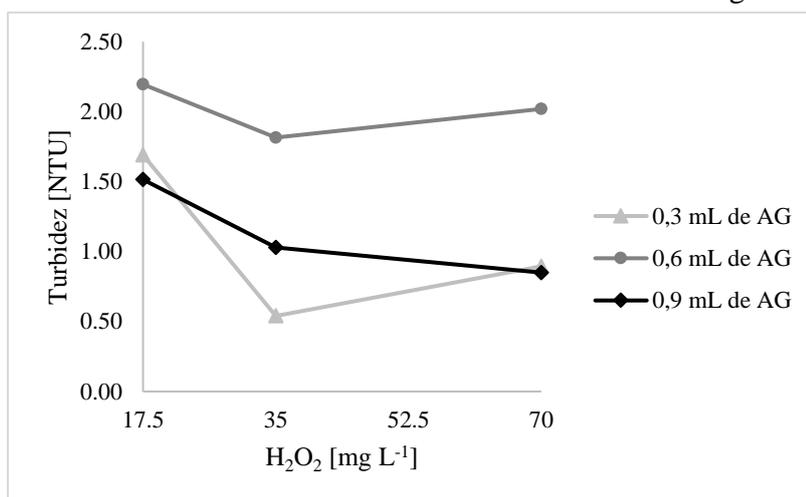
Figura 9 Cor e eficiência de remoção dos ensaios do efluente contendo fenol.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Quanto à turbidez, as eficiências de remoção foram um pouco inferiores, variando de 83 à 97%. Os jarros 2, 3, 8 e 9 apresentaram as eficiências de remoção mais altas, demonstrando que os níveis médio e alto de  $H_2O_2$  foram mais efetivos que o nível baixo. Provavelmente, no nível baixo houve uma menor degradação dos poluentes, conferindo menor eficiência de remoção de turbidez, como pode ser observado na Figura 10.

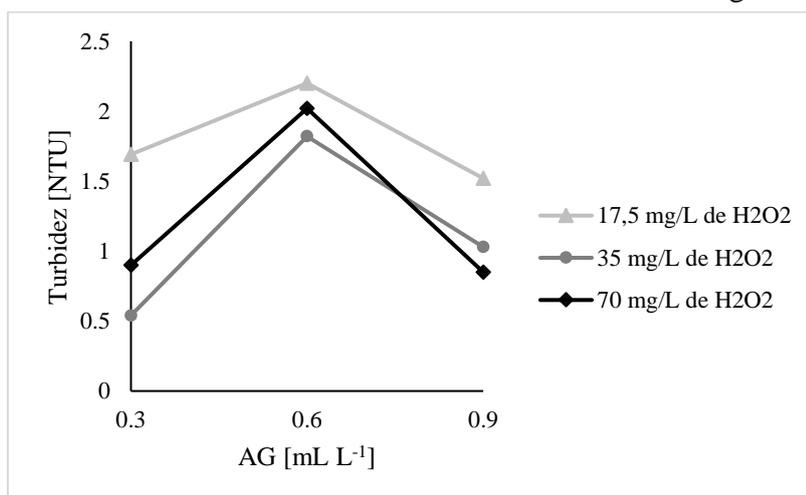
Figura 10 - Turbidez final do efluente com fenol com as diferentes dosagens de  $H_2O_2$ .



Fonte: Elaborado pelo autor.

Observando a Figura 11 para análise da remoção de turbidez em termos de dosagem de AG, percebe-se que os níveis baixos e alto apresentaram resultados similares, enquanto que o nível médio apresentou a pior performance.

Figura 11 - Turbidez final do efluente com fenol com as diferentes dosagens de AG.

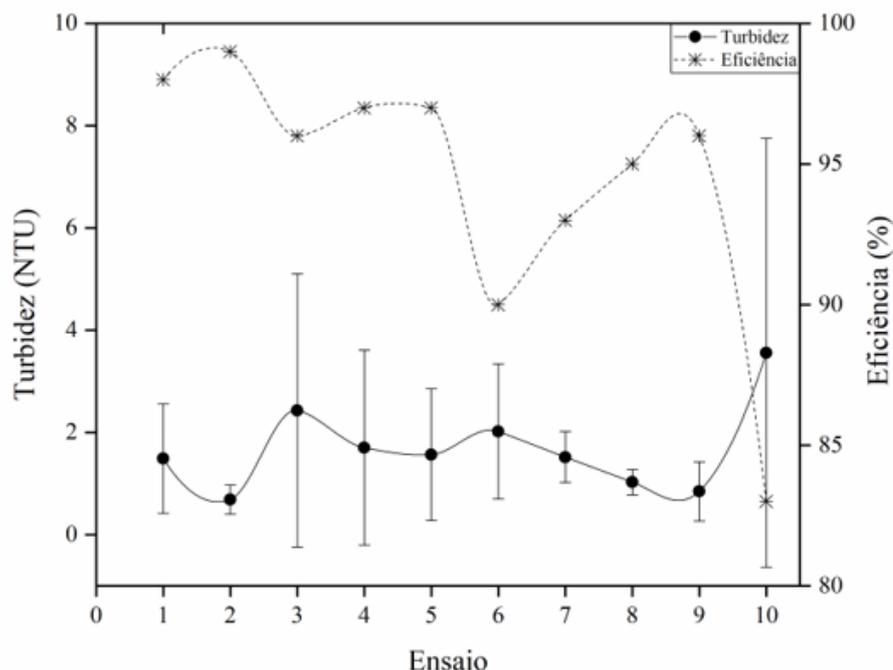


Fonte: Elaborado pelo autor.

Mesmo que nem todos os ensaios tenham apresentado este comportamento, quanto menor é a quantidade de AG adicionado, menor é a quantidade de lodo gerada na etapa de

neutralização do pH e sedimentação do ferro, o que de fato é comprovado pela baixa turbidez do ensaio de número 2 (melhor eficiência de remoção de turbidez), como aponta Figura 12.

Figura 12 - Turbidez e eficiência de remoção dos ensaios do efluente contendo fenol.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Estatisticamente, foi feita uma comparação para conclusão de qual das duas variáveis independentes apresentou maior influência sobre os efeitos de remoção de cor e turbidez, sendo que o ácido galvânico mostrou-se mais influente, uma vez que o desvio padrão médio entre os resultados com as diferentes doses de AG foi aproximadamente 1,3 vezes maior que o desvio padrão médio com as diferentes doses de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

### 5.2.3 Metais

A Tabela 14 faz um paralelo com a Tabela 7 do planejamento fatorial e demonstra as quantidades de ácido galvânico (em mL adicionados por 1 L de mistura) e conseqüentemente de Ferro adicionados em cada jarro (em mg adicionados em 1 L de mistura).

Tabela 14 - Níveis do Planejamento Fatorial do efluente com fenol em termos de ácido galvânico e ferro total.

| Efluente | Ácido galvânico [mL L <sup>-1</sup> ] |              |                    | Fe [mg L <sup>-1</sup> ] |              |                    |
|----------|---------------------------------------|--------------|--------------------|--------------------------|--------------|--------------------|
|          | Nível Baixo<br>(-1)                   | Central<br>0 | Nível Alto<br>(+1) | Nível Baixo<br>(-1)      | Central<br>0 | Nível Alto<br>(+1) |
| Fenol    | 0,3                                   | 0,6          | 0,9                | 20,5                     | 40,9         | 61,4               |

A Tabela 15 demonstra a quantificação dos metais ferro, zinco e cromo dos ensaios 1 ao 10 pelo do método de absorção atômica. Como mencionado anteriormente, não foi possível identificar os níveis de valência de cada metal. Os valores lidos correspondem aos metais totais. Os valores detectados abaixo do limite de quantificação foram indicados como < LQ.

Tabela 15 – Quantificação dos metais nos efluentes contendo fenol após processo Fenton.

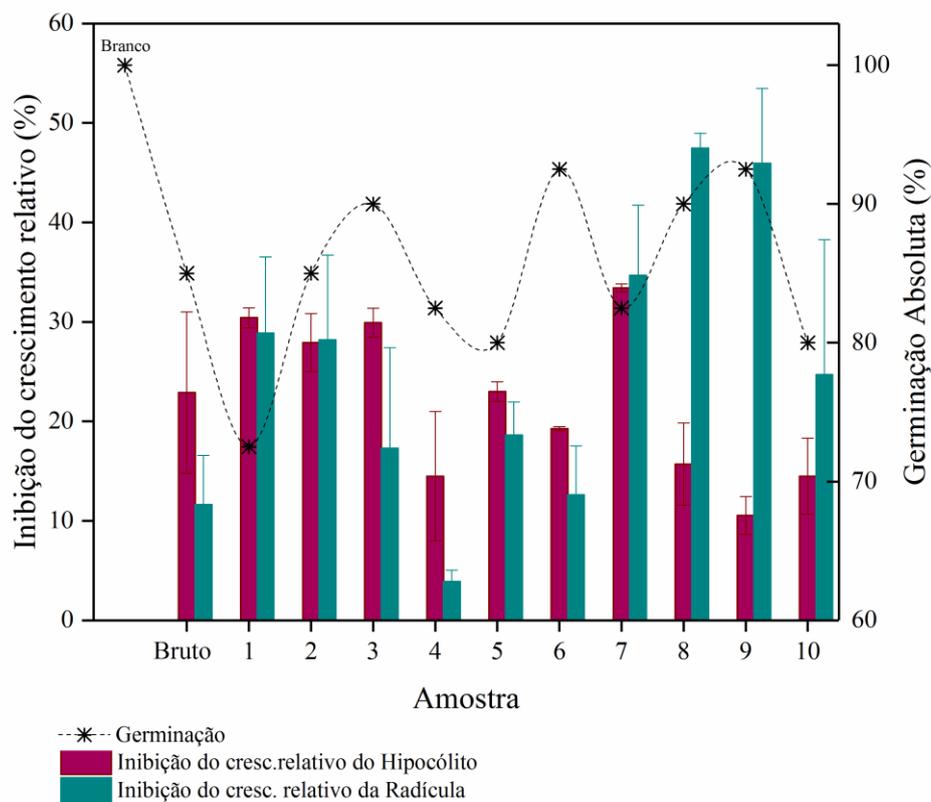
| Ensaio | Metais [mg L <sup>-1</sup> ] |       |       |
|--------|------------------------------|-------|-------|
|        | Fe                           | Zn    | Cr    |
| 1      | 1,028                        | 0,292 | 0     |
| 2      | 0,858                        | 0,369 | 0     |
| 3      | 0,772                        | 0,438 | < LQ  |
| 4      | 3,835                        | 8,784 | < LQ  |
| 5      | 1,276                        | 4,639 | < LQ  |
| 6      | 2,235                        | 0,723 | 0,478 |
| 7      | 0,969                        | 0,669 | 0,559 |
| 8      | 0                            | 0,107 | 0,899 |
| 9      | < LQ                         | 0     | 1,099 |
| 10     | < LQ                         | 0,224 | 1,293 |

Observa-se que independente do estado de oxidação dos metais, os ensaios 1 ao 5 estão dentro dos limites de lançamento de acordo com a resolução CONAMA nº 430/2011.

#### 5.2.4 Toxicidade

Em termos de germinação, que diz respeito aos efeitos de toxicidade aguda (letais), os ensaios 1, 4, 5, 7 e 10 tiveram germinação absoluta de *Lactuca sativa* inferior ao efluente bruto, variando na faixa de 72,5 a 82,5 %. O ensaio de número 2 apresentou germinação de 85 %, mesmo valor do efluente bruto. Os ensaios 3, 6, 8 e 9 variaram na faixa de 90 a 92,5% de germinação absoluta. Segundo Young (2012), o percentual de 80 % de germinação absoluta é o mínimo aceitável para que sejam desconsiderados os possíveis efeitos negativos sobre a germinação. Portanto, o único efluente que apresentou toxicidade aguda considerável foi o ensaio de número 1, em que se utilizou a menor quantidade de ácido galvânico e de peróxido de hidrogênio (Figura 13).

Figura 13 - Resultados referente a análise de toxicidade com *Lactuca sativa* do efluente com fenol.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A quantidade de ácido galvânico não apresentou influência notável quanto à toxicidade aguda, uma vez que os melhores resultados de germinação absoluta variaram entre as 3 diferentes dosagens do ácido. Dentre os 4 melhores resultados, 3 deles foram com a maior dosagem de  $H_2O_2$  aplicada, de  $70 \text{ mg L}^{-1}$ , havendo maior degradação de fenol com essa quantidade de peróxido de hidrogênio, resultando portanto em uma menor toxicidade e maior germinação absoluta.

O comprimento do hipocólito das plantas controle foi em média de 31,62 mm com desvio padrão de 9,6. Giroletti (2017) relatou uma média 29,3 mm com desvio padrão de 0,3 para o controle, avaliando a toxicidade em efluentes da indústria de papel e celulose pós-tratamento UV/ $H_2O_2$ . O efluente bruto apresentou índice de inibição do crescimento do hipocólito de 22,9% e inibição do crescimento da radícula de 11,6%. Os ensaios 1, 2, 3 e 7 apresentaram os maiores índices de inibição do hipocólito, na faixa de 30 %. Os ensaios 8 e 9 apresentaram os maiores índices de inibição da radícula, na faixa de 50 %. Os únicos ensaios que obtiveram índices de inibição inferiores ao bruto foram os de número 4 e 6. O fato de diversos ensaios apresentarem toxicidade superior ao bruto se deve provavelmente ao peróxido

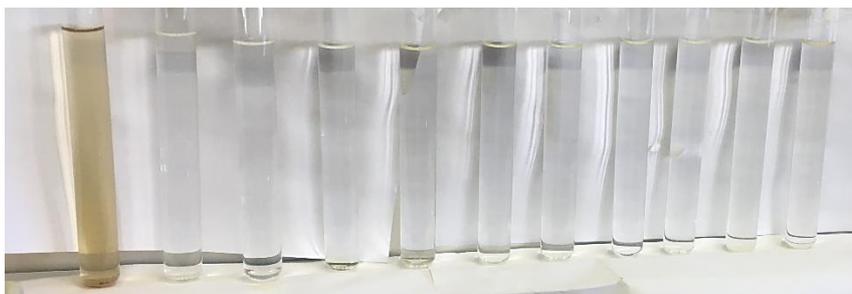
de hidrogênio residual contido nos efluentes, à presença de metais, bem como possível presença de compostos orgânicos intermediários tóxicos.

Em termos gerais, os ensaios 4 e 6 se mostraram os menos tóxicos. Além de boas eficiências de remoção de cor e turbidez, o ensaio de número 2 apresentou bons resultados de germinação absoluta (85%) e de inibição do crescimento relativo do hipocólito e da radícula, ambos de 28%, mostrando-se também como uns dos efluentes menos tóxicos para a espécie *Lactuca sativa*.

No processo oxidativo de degradação de fenóis, vários compostos intermediários são formados, como compostos aromáticos hidroxílicos e clorados, hidroquinona e compostos alifáticos (ácido acético, oxálico e fórmico – ácidos carboxílicos) (KAVITHA; PALANIVELU, 2003; KARCI et al., 2012). No estudo conduzido por Souza et al. (2014), foi verificado que o processo Fenton aplicado à efluente contendo fenol não degradou por completo os compostos fenólicos e que esses intermediários conferiram maior toxicidade aguda à mistura. Esse foi provavelmente também o caso desse estudo, onde alguns dos efluentes apresentaram toxicidade superior ao bruto por conta, portanto, dos efeitos tóxicos dos compostos intermediários gerados, provavelmente por conta de limitação da quantidade de radicais hidroxila presentes na mistura, não acontecendo a mineralização completa dos compostos.

A Figura 14 demonstra a aparência do efluente bruto e dos ensaios 1 ao 10.

Figura 14 – Amostras do efluente com fenol bruto e dos efluentes finais dos ensaios 1 ao 10, respectivamente.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Nos trabalhos apresentados na Tabela 2 foram relatadas eficiências de remoção de fenol variando de 84,33 a 100%. Em geral empregaram dosagens muito mais elevadas de  $H_2O_2$ , por conta de que em seus experimentos foram utilizados efluentes sintéticos com elevadas concentrações de fenóis, diferentemente desse estudo, onde pretendeu-se trabalhar com um efluente industrial real, que possuía uma concentração de fenol inferior à dos estudos

referenciados. Esplugas et al. (2002) no seu experimento com as dosagens mais próximas dos conduzidos para a elaboração desse trabalho ( $83,3 \text{ mg H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$ ,  $14,52 \text{ mg Fe L}^{-1}$ ), apresentaram remoção de 87,2% de fenol, com proporção molar  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}$  de 5,74. Contudo, a concentração de fenol do efluente sintético bruto era de 95 a  $99 \text{ mg L}^{-1}$ , aproximadamente 7 vezes maior que a do efluente bruto proveniente da limpeza de cortiça ( $13,42 \text{ mg L}^{-1}$ ). No ensaio de número 2, foram dosados  $35 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $20,12 \text{ mg L}^{-1}$  de ferro.

### 5.3 EFLUENTE TÊXTIL

Para o efluente têxtil foram definidas 4 variáveis dependentes: Cor, Turbidez, pH e  $\text{H}_2\text{O}_2$  residual. A Tabela 16 apresenta as variáveis independentes e dependentes.

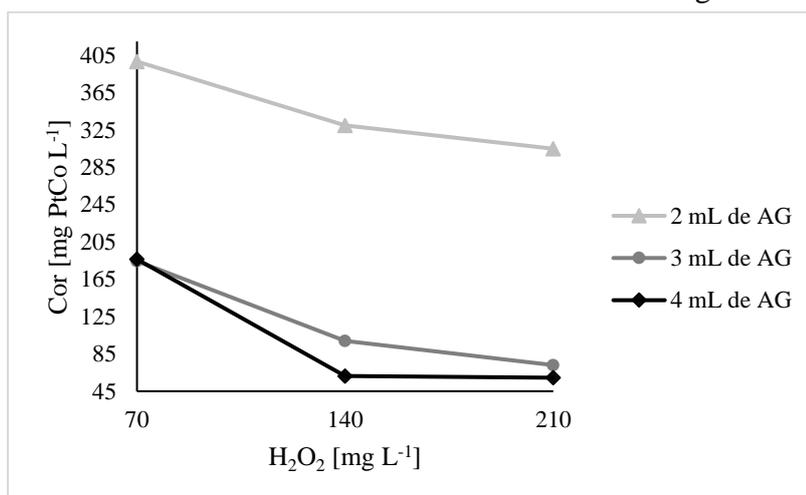
Tabela 16 - Variáveis independentes e dependentes do efluente têxtil após ensaio.

| Ensaio | Variáveis Independentes                  |  | Variáveis dependentes - Resposta      |                   |      |  |
|--------|--|--|---------------------------------------|-------------------|------|--|
|        | Ácido galvânico<br>[mL L <sup>-1</sup> ] | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub><br>[mg L <sup>-1</sup> ] | Cor<br>[mg Pt<br>Co L <sup>-1</sup> ] | Turbidez<br>[NTU] | pH   | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub><br>Residual<br>[mg L <sup>-1</sup> ] |
| 1      | 2  | 70   | 398.5                                 | 3.32              | 9    | 3,86   |
| 2      | 2  | 140  | 330                                   | 2.06              | 9,33 | 3,59   |
| 3      | 2  | 210  | 305                                   | 4.84              | 9,12 | 6,15   |
| 4      | 3  | 70   | 184.5                                 | 3.42              | 9,02 | 3,20   |
| 5      | 3  | 140  | 108.5                                 | 1.46              | 8,99 | 4,06   |
| 6      | 3  | 210  | 73                                    | 1.70              | 9,02 | 4,30   |
| 7      | 4  | 70   | 186.5                                 | 4.18              | 6,93 | 3,29   |
| 8      | 4  | 140  | 61.5                                  | 2.07              | 6,79 | 2,98   |
| 9      | 4  | 210  | 59.5                                  | 2.42              | 7,06 | 5,86   |
| 10     | 3  | 140  | 89.5                                  | 2.35              | 8,49 | 3,90   |

#### 5.3.1 Cor e Turbidez

É possível observar na Figura 15 que as melhores eficiências de remoção de cor se deram no nível alto de peróxido de hidrogênio ( $210 \text{ mg L}^{-1}$ ) por conta da maior quantidade de radicais hidroxila formados na misura que degradam os poluentes e conseqüentemente reduzem a cor.

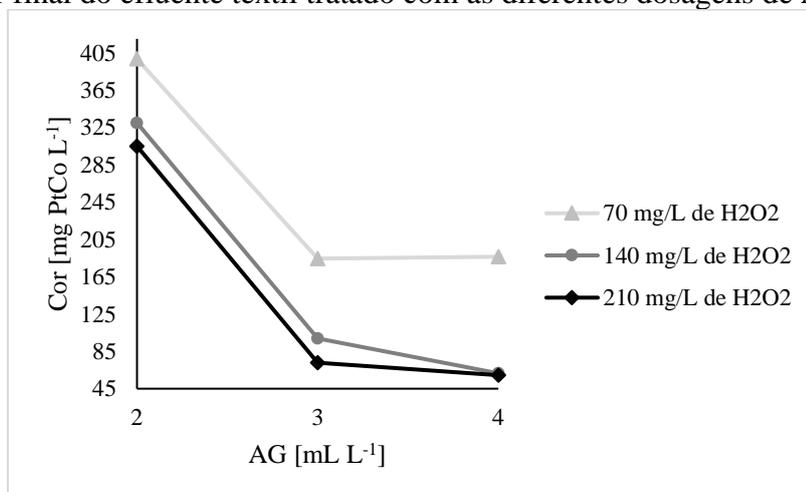
Figura 15 - Cor final do efluente têxtil tratado com as diferentes dosagens de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>



Fonte: Elaborado pelo autor.

Em termos de AG, os níveis médio e alto apresentaram os melhores desempenhos, e o nível baixo se mostrou claramente menos eficiente (Figura 16), provavelmente por conta de que nesse nível ocorreu uma menor geração de radicais hidroxila, com o Fe<sup>2+</sup> em quantidade reduzida agindo como limitante.

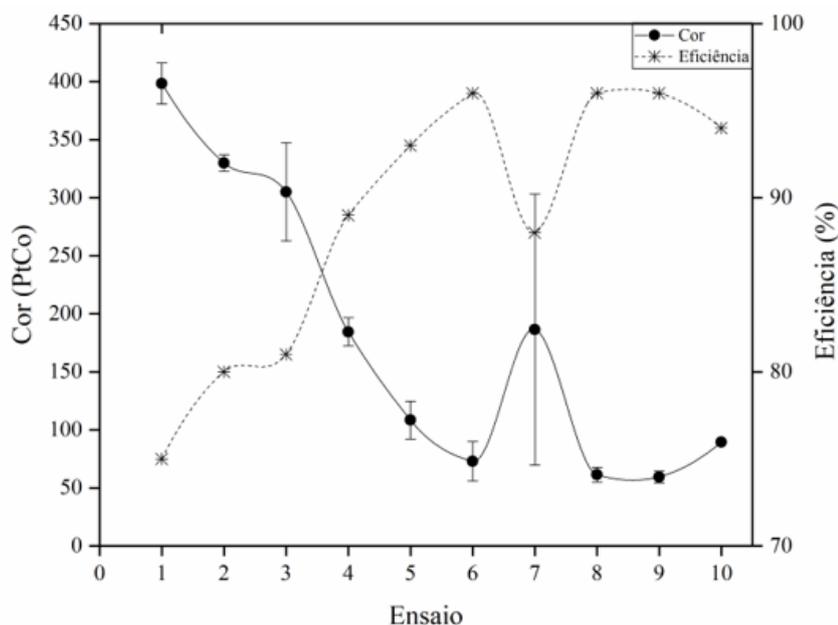
Figura 16 - Cor final do efluente têxtil tratado com as diferentes dosagens de AG.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A eficiência de remoção de cor variou de 75 a 96,3%, atingido a melhor performance no ensaio de número 9, conforme indica a Figura 17. O ensaio 9 apresentou um dos valores de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual mais altos, mostrando que o residual não é tão influente na remoção de cor. O valor da cor final do jarro 9 foi de 59,5 mg PtCo L<sup>-1</sup>, muito próximo ao valor de cor do jarro de número 8, com 66 mg PtCo L<sup>-1</sup> e de número 6, com 73 PtCo L<sup>-1</sup>.

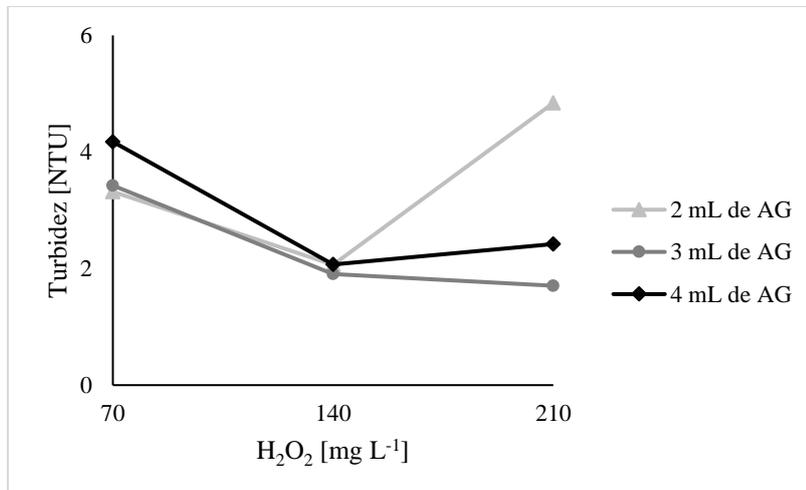
Figura 17 - Cor e eficiência de remoção dos ensaios com efluente têxtil.



Fonte: Elaborado pelo autor.

É possível perceber através da Figura 18 a tendência de aumento de turbidez no nível alto de peróxido de hidrogênio, que novamente se dá por conta do  $H_2O_2$  dificultar sedimentação.

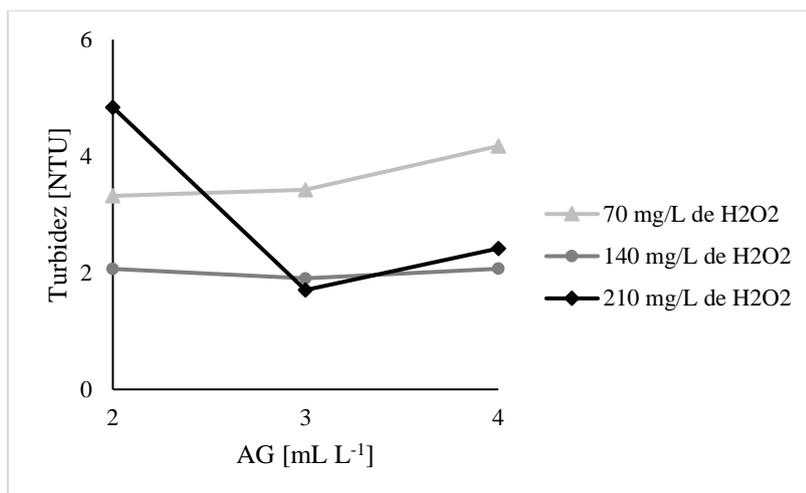
Figura 18 - Turbidez final do efluente têxtil tratado com as diferentes dosagens de  $H_2O_2$ .



Fonte: Elaborado pelo autor.

Em geral, o nível alto de AG mostrou valores maiores de turbidez, comprovando mais uma vez o fato que maior quantidade de ácido galvânico gera mais lodo e acaba gerando mais turbidez (Figura 19).

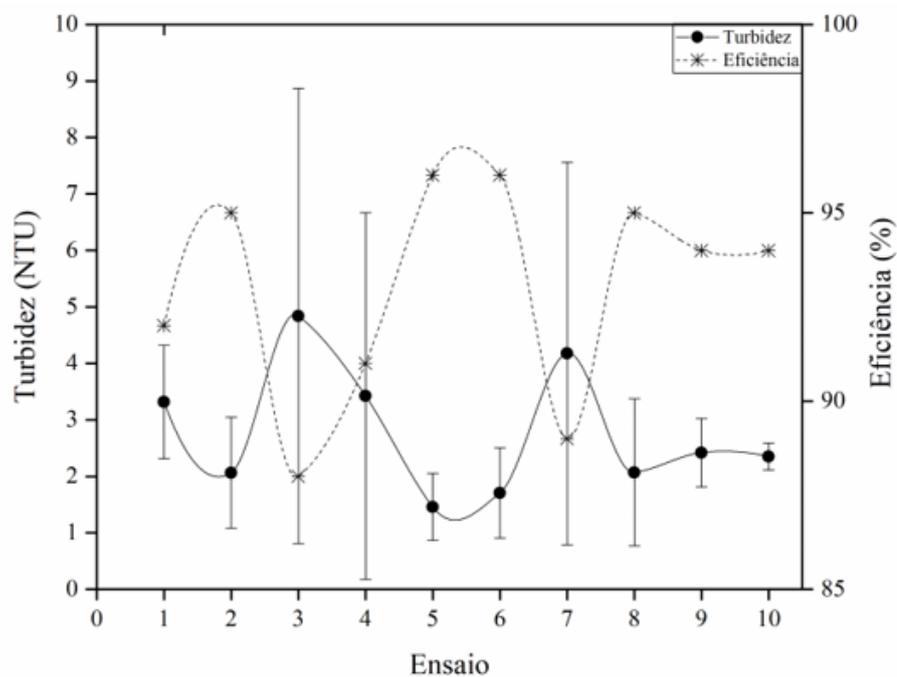
Figura 19 - Turbidez final do efluente têxtil tratado com as diferentes dosagens de AG.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O ensaio que apresentou melhor eficiência de remoção da turbidez foi o jarro de número 5, com valor final de 1,46 NTU e portanto eficiência de 96,3%, conforme indica a Figura 20.

Figura 20 - Turbidez e eficiência de remoção dos ensaios com efluente têxtil.



Fonte: Elaborado pelo autor.

### 5.3.2 Metais

A Tabela 17 faz um paralelo com a Tabela 7 do planejamento fatorial e demonstra as quantidades de ácido galvânico (em mL adicionados por 1 L de mistura) e conseqüentemente de Ferro adicionados em cada jarro (em mg adicionados em 1 L de mistura).

Tabela 17 - Níveis do Planejamento Fatorial do efluente têxtil em termos de ácido galvânico e ferro total.

| Efluente | Ácido galvânico [mL L <sup>-1</sup> ] |         |            | Fe [mg L <sup>-1</sup> ] |         |            |
|----------|---------------------------------------|---------|------------|--------------------------|---------|------------|
|          | Nível Baixo                           | Central | Nível Alto | Nível Baixo              | Central | Nível Alto |
|          | (-1)                                  | 0       | (+1)       | (-1)                     | 0       | (+1)       |
| Têxtil   | 2                                     | 3       | 4          | 136,4                    | 204,6   | 272,8      |

A Tabela 18 demonstra a quantificação dos metais ferro, zinco e cromo dos ensaios 1 ao 10. Os valores lidos correspondem aos metais em sua totalidade. Concentrações detectadas abaixo do limite de quantificação foram indicadas como < LQ.

Tabela 18 - Quantificação dos metais nos efluente têxtil após processo Fenton.

| Ensaio | Metais [mg L <sup>-1</sup> ] |        |       |
|--------|------------------------------|--------|-------|
|        | Fe                           | Zn     | Cr    |
| 1      | 0                            | 0,171  | 3,691 |
| 2      | < LQ                         | 0,347  | 1,693 |
| 3      | 1,436                        | 0,488  | 2,002 |
| 4      | 0                            | 0,662  | 2,199 |
| 5      | 0                            | 0,159  | 2,341 |
| 6      | 0                            | 0,371  | 2,372 |
| 7      | 0                            | 0,292  | 2,705 |
| 8      | 7,046                        | 9,199  | 2,896 |
| 9      | 2,708                        | 32,969 | 3,019 |
| 10     | 2,484                        | 24,194 | 3,391 |

Quanto ao ferro, todos os ensaios atendem o parâmetro de lançamento estipulado pela CONAMA nº 430/2011, de 15 mg L<sup>-1</sup>. Em respeito ao zinco, os ensaios do 1 ao 7 atendem a resolução, enquanto que os ensaios 8 ao 10 extrapolam o limite estipulado de 5 mg L<sup>-1</sup>. Todos os ensaios excedem em quantidade de cromo, mas é importante ressaltar que a amostra bruta

do efluente têxtil é a que possui concentração mais alta de cromo (Tabela 11), o que corrobora a presença desse metal nos processos fabris desse ramo.

### 5.3.3 Toxicidade

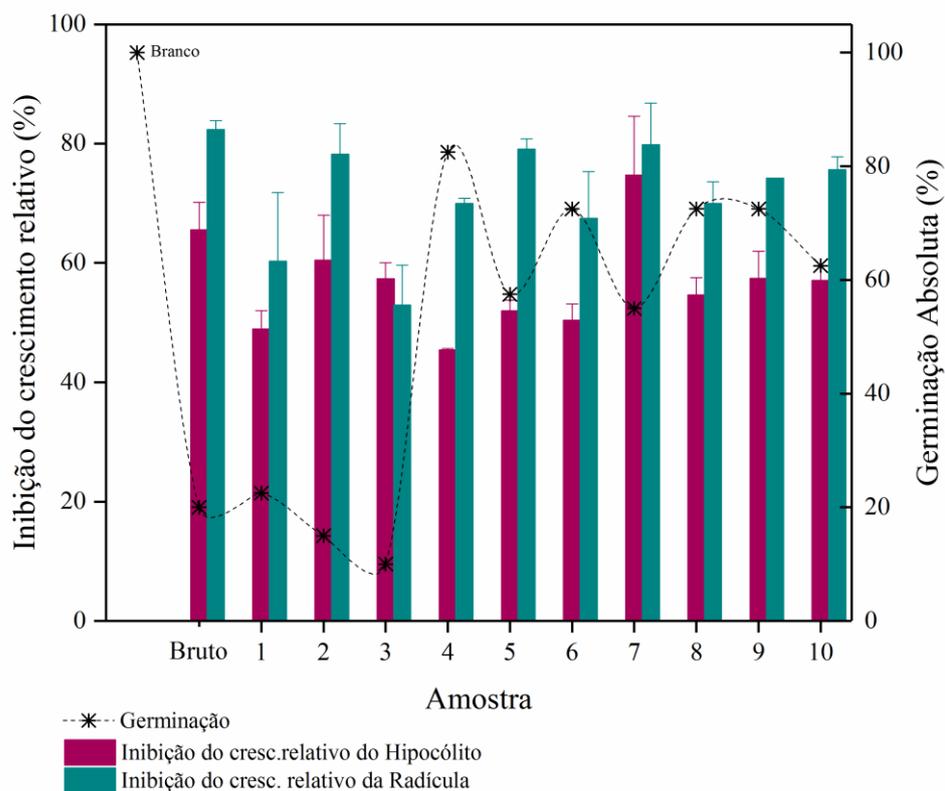
Em termos de germinação, que diz respeito aos efeitos de toxicidade aguda (letais), os ensaios 1, 2 e 3 apresentaram germinação absoluta de *Lactuca sativa* igual ou inferior ao efluente bruto, variando na faixa de 10 a 22,5%. Estes jarros também foram os que apontaram as menores eficiências de remoção de cor e de turbidez, mostrando menor eficácia no tratamento como um todo. Esses três ensaios possuem em comum o nível baixo de dosagem de AG. Pode-se deduzir que nesse nível o  $\text{Fe}^{2+}$  em quantidade reduzida agiu como limitante para a geração de  $\text{HO}^\bullet$ , acarretando num tratamento incompleto. Adicionalmente, o jarro 3, que teve o pior índice de germinação absoluta, foi o que apresentou a maior quantidade de  $\text{H}_2\text{O}_2$  residual.

Os ensaios 4 ao 10 variaram na faixa de 55 a 82,5% de germinação absoluta. Segundo Young (2012), o percentual de 80 % de germinação absoluta é o mínimo aceitável para que sejam desconsiderados os possíveis efeitos negativos sobre a germinação. Portanto, o único efluente que não apresentou toxicidade aguda considerável foi o ensaio de número 4, efluente este que apresentou a segunda menor quantidade de  $\text{H}_2\text{O}_2$  residual dentre todos os ensaios, reiterando a afirmação de Deng e Englehardt (2006) de que o peróxido de hidrogênio possui certa toxicidade podendo impedir o crescimento de espécies.

A quantidade de  $\text{H}_2\text{O}_2$  não apresentou influência notável quanto à toxicidade aguda, uma vez que os melhores resultados de germinação absoluta variaram entre as 3 diferentes dosagens do reagente. Os ensaios 8, 9 e 10, apresentaram efeitos de toxicidade muito similares aos 5, 6 e 7, mas concentrações de metais muito superiores, mostrando que a concentração de metais nos efluentes não mostraram efeitos notáveis sobre toxicidade.

O efluente bruto apresentou índice de inibição do crescimento relativo do hipocólito de 65,5% e índice de inibição do crescimento relativo da radícula de 82,3%. Em geral, todos os ensaios apresentaram índices de inibição consideráveis e com valores similares. Os índices de inibição do crescimento do hipocólito variaram entre 45 e 65% e os de inibição da radícula entre 52 e 82 %. Novamente, o ensaio de número 4 se destacou entre os demais com o menor índice de inibição de crescimento do hipocólito (45%) e quarto menor índice de inibição do crescimento da radícula (69,9%). Portanto, este foi o ensaio que apresentou menor toxicidade, possuindo também a segunda menor quantidade de  $\text{H}_2\text{O}_2$  residual entre os ensaios. A Figura 21 indica a germinação absoluta e inibição do crescimento dos ensaios e do efluente bruto.

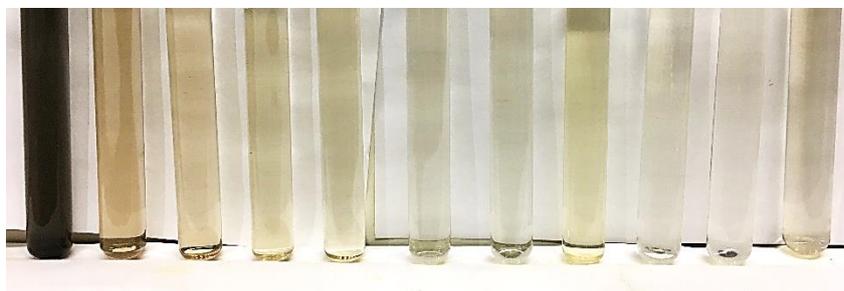
Figura 21 - Resultados referente a análise de toxicidade com *Lactuca sativa* do efluente têxtil.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Pode-se constatar que o que aumentou a toxicidade dos ensaios foram as reações de oxidação incompletas, com a dosagem de nível baixo de ácido galvânico impedindo a geração suficiente de radicais hidroxila e consequentemente impedindo uma maior remoção de poluentes, resultando assim numa maior sobra de  $H_2O_2$ , bem como possível geração de subprodutos intermediários mais tóxicos, que agiram em resistência à germinação das sementes. A Figura 22 demonstra a aparência do efluente bruto e dos ensaios 1 ao 10.

Figura 22 - Amostras do efluente têxtil bruto e dos efluentes finais dos ensaios 1 ao 10



Fonte: Elaborado pelo autor.

Avaliando remoção de cor e turbidez simultaneamente, o jarro de número 6 apresentou a maior eficiência, com 96% de eficiência, onde foram dosados  $210 \text{ mg L}^{-1}$  de  $H_2O_2$  (nível alto)

e 3 mL de AG (nível médio). Todos os autores listados na Tabela 3 apresentaram boas eficiências de remoção de cor, variando de 95 à 99%. Solmaz et al. (2006) utilizaram  $\text{FeSO}_4$  (sulfato ferroso) como fonte de  $\text{Fe}^{2+}$ , reagente puro mais comumente utilizado para o processo Fenton. Em seu melhor experimento, relataram eficiência de 95% de remoção de cor, e utilizaram dosagens de  $200 \text{ mg L}^{-1}$  de peróxido de hidrogênio e de  $147,08 \text{ mg L}^{-1}$  de ferro, e portanto com proporção molar  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}$  de 2,23. Esses valores são muito próximos dos utilizados no presente estudo, onde no ensaio de número 6 foram dosados  $201,22 \text{ mg L}^{-1}$  de ferro e  $210 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , com proporção molar  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}$  de 2,86.

O ácido galvânico apresentou performance deficiente na dosagem de nível baixo (2 mL). Quanto à fitotoxicidade, o efluente bruto e todos os ensaios apresentaram toxicidade aguda e crônica consideráveis, com excessão do ensaio de número 4, onde se utilizou o nível baixo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $70 \text{ mg L}^{-1}$ ) e o nível médio de AG (3 mL), apresentando também a segunda menor quantidade de peróxido de hidrogênio residual dentre os ensaios.

#### 5.4 LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO

Para o lixiviado de aterro sanitário foram definidas 5 variáveis dependentes: DQO, Cor, Turbidez, pH e  $\text{H}_2\text{O}_2$  residual. A Tabela 19 apresenta as variáveis independentes e dependentes.

Tabela 19 - Variáveis independentes e dependentes do lixiviado de aterro sanitário após ensaio.

| Ensaio | Variáveis Independentes                  |   | Variáveis dependentes - Resposta |                                   |                   |      |  |
|--------|--|---|----------------------------------|-----------------------------------|-------------------|------|--|
|        | Ácido galvânico<br>[mL L <sup>-1</sup> ] | $\text{H}_2\text{O}_2$<br>[mg L <sup>-1</sup> ] | DQO<br>[mg L <sup>-1</sup> ]     | Cor<br>[mg PtCo L <sup>-1</sup> ] | Turbidez<br>[NTU] | pH   | $\text{H}_2\text{O}_2$ Residual<br>[mg L <sup>-1</sup> ] |
| 1      | 72                                       | 238   | 1336,42                          | 329                               | 43,96             | 6,97 | 1,86   |
| 2      | 72                                       | 714   | 1239                             | 425,5                             | 30,45             | 6,59 | 1,68   |
| 3      | 72                                       | 1190  | 1170,66                          | 354                               | 14,33             | 7,17 | 1,52   |
| 4      | 76                                       | 238   | 1305,08                          | 351                               | 49,17             | 7,25 | 2,75   |
| 5      | 76                                       | 714   | 1292,12                          | 345                               | 14,73             | 7,32 | 1,50   |
| 6      | 76                                       | 1190  | 1330,53                          | 290                               | 23,97             | 7,00 | 2,65   |
| 7      | 80                                       | 238   | 1348,63                          | 189                               | 36,87             | 6,94 | 2,81   |
| 8      | 80                                       | 714   | 1303,53                          | 277,5                             | 3,195             | 6,78 | 2,45   |
| 9      | 80                                       | 1190  | 1429,23                          | 195,5                             | 1,915             | 6,92 | 2,90   |
| 10     | 76                                       | 714   | 1370,93                          | 376,5                             | 16,62             | 7,66 | 2,77   |

Por ser um tipo de efluente altamente mutável ao longo do tempo, com alta carga orgânica, sólidos suspensos fixos e voláteis e pelo fato dos ensaios terem acontecido em 4 datas relativamente bem espaçadas umas das outras, os resultados finais de eficiência apresentaram valores com elevados desvios padrões. Contudo, mesmo levando em consideração esses desvios, o objetivo principal, a remoção de DQO, foi atingido de maneira satisfatória, variando entre 70 a 76% de eficiência de remoção. A remoção de cor e turbidez também foram analisadas, com eficiências de 84 a 99 %.

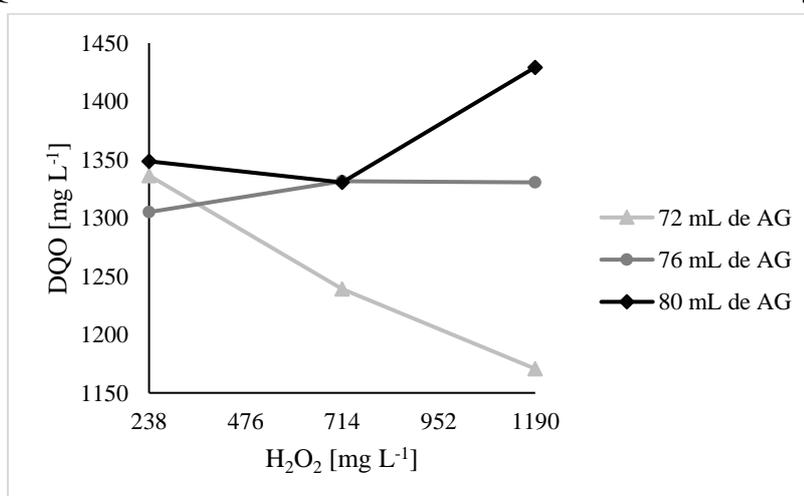
O lixiviado de aterro sanitário necessitou de maior quantidade de ácido galvânico, visto que seu pH apresentou grande resistência à mudanças, devido às características tamponantes deste efluente provavelmente por conta de complexos nitrogenados.

#### 5.4.1 DQO

O ensaio com o melhor desempenho em remoção de DQO foi o de número 3, onde foram dosados 72 mL L<sup>-1</sup> de ácido galvânico (nível baixo) e 1190 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (nível alto), apresentando 76% de eficiência.

Não foi possível encontrar um desempenho padrão ao analisar os efeitos das diferentes dosagens de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de maneira isolada, provavelmente por conta das mudanças do lixiviado ao longo do tempo, deixando os valores com altos desvios padrões e mais difíceis de analisar certos comportamentos-resposta. O melhor resultado se deu com o nível alto de peróxido de hidrogênio (1190 mg L<sup>-1</sup>), como pode ser observado na Figura 23.

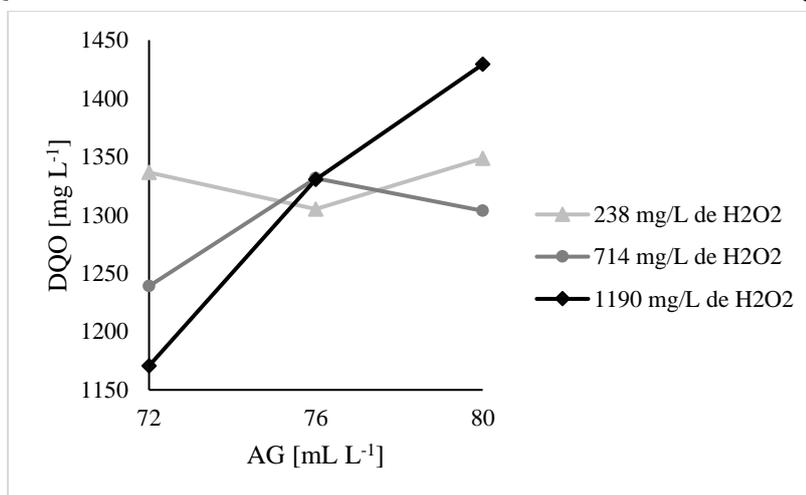
Figura 23 – DQO final do lixiviado de aterro sanitário com as diferentes dosagens de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Já em termos de ácido galvânico, foi claramente perceptível que o melhor desempenho em eficiência de remoção de DQO se deu no nível baixo ( $72 \text{ mL L}^{-1}$ ). Isso pode ser explicado por conta da dificuldade de alcançar o pH 3, e por consequência a necessidade de adição de grande quantidade de ácido, mesmo em seu nível mais baixo. Como a quantidade de ferro e a acidificação do pH estão atrelados por conta do AG, muito ferro foi adicionado, mostrando melhor performance em seu nível baixo, pois nesse nível a quantidade de ferro presente na mistura já era mais que suficiente para estimular a geração de radicais  $\text{HO}^{\bullet}$ . Provavelmente, seu excesso nos níveis médios e alto causaram interferências na oxidação, visto que uma quantidade elevada de íons ferrosos causam o efeito sequestrante sobre os radicais hidroxila. A Figura 24 mostra que mesmo a curva cinza clara indicando  $238 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  tenha se comportado de maneira diferente, a dosagem de AG em seu nível baixo foi mais eficiente.

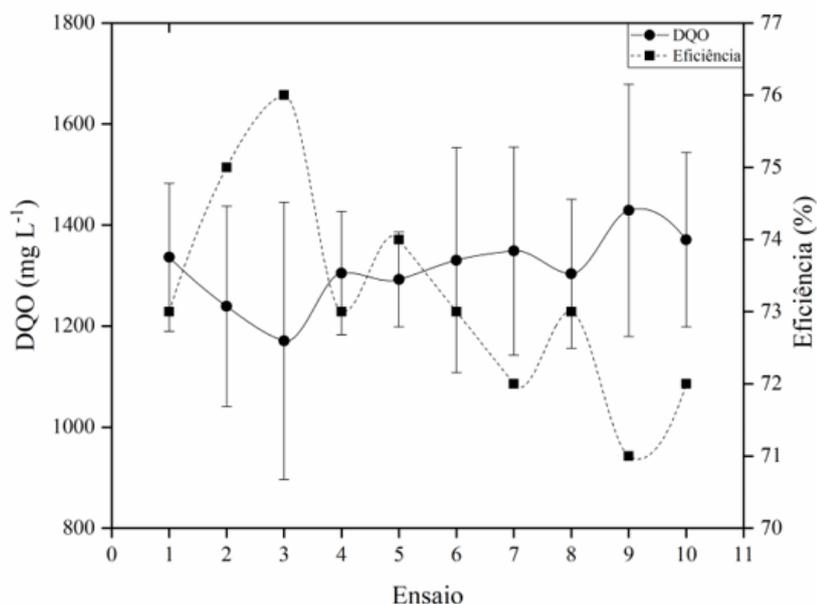
Figura 24 – DQO final do lixiviado de aterro sanitário com as diferentes dosagens de AG.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Além do ensaio 3, o jarro de número 2 (também com nível baixo para AG) apresentou eficiência levemente mais alta que os demais, conforme indica Figura 25.

Figura 25 – DQO e eficiência de remoção dos ensaios com lixiviado de aterro sanitário.



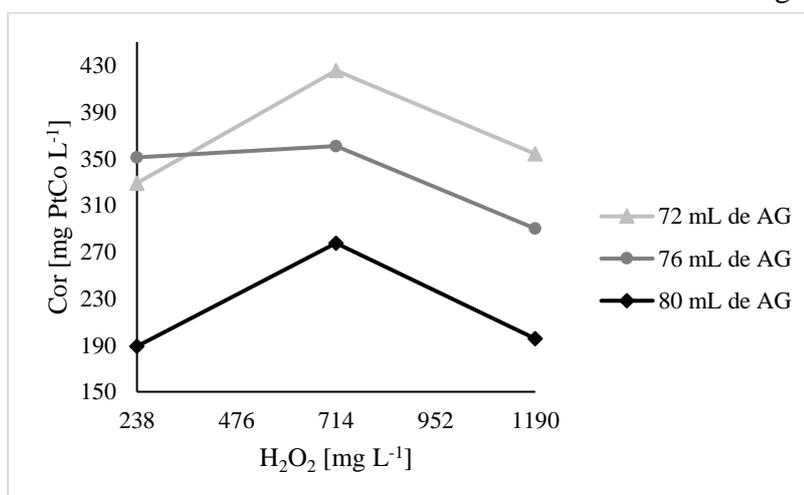
Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 5.4.2 Cor e Turbidez

O ensaio de número 9, com melhor eficiência de remoção de cor e turbidez, ambas 99%, não foi o mesmo que o melhor em termos de DQO (jarro 3), que apresentou remoção de 97% para cor e 95% para turbidez, resultados também satisfatórios.

Em termos de cor, analisando as dosagens de peróxido de hidrogênio de maneira independente, os níveis baixos (238 mg L<sup>-1</sup>) e alto (1190 mg L<sup>-1</sup>) se mostraram mais efetivos do que o nível central, conforme aponta a Figura 26.

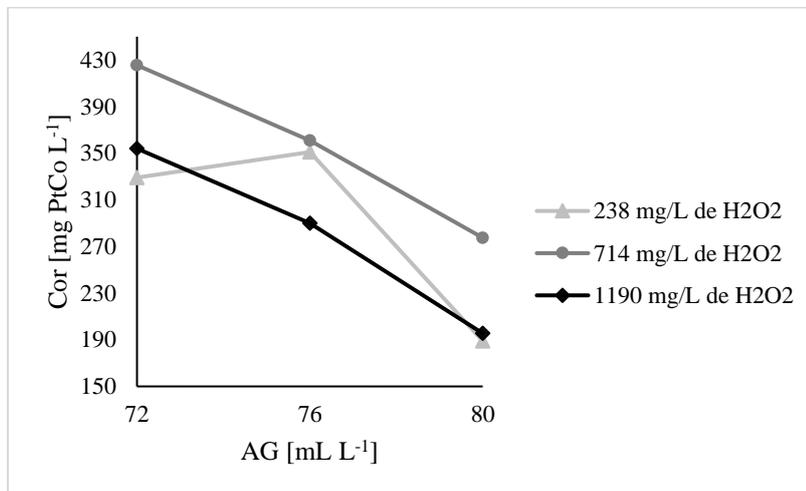
Figura 26 - Cor final do lixiviado de aterro sanitário com as diferentes dosagens de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>



Fonte: Elaborado pelo autor.

Em respeito às dosagens de AG, o nível alto foi o que apresentou melhor desempenho para remoção de cor (Figura 27).

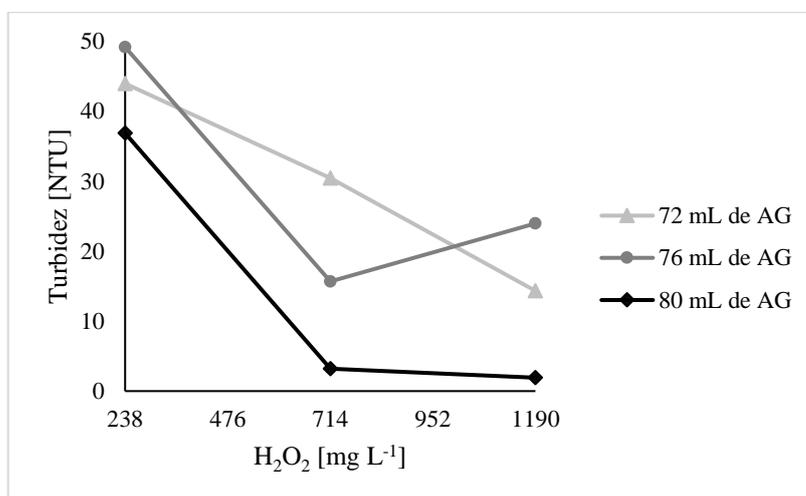
Figura 27 – Cor final do lixiviado de aterro sanitário com as diferentes dosagens de AG.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na remoção de turbidez, o nível alto de peróxido de hidrogênio se mostrou mais eficiente, conforme indica a Figura 28.

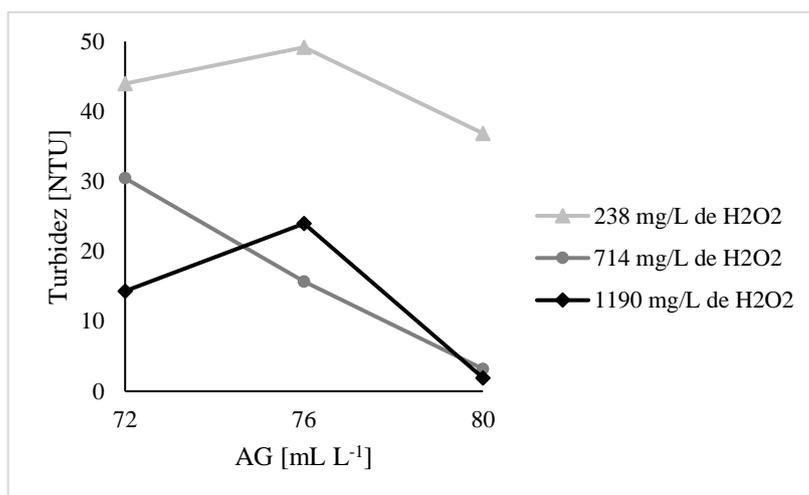
Figura 28 - Turbidez final do lixiviado de aterro sanitário com as diferentes dosagens de AG.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O nível alto de AG se mostrou o mais efetivo tanto para remoção de cor quanto para remoção de turbidez, conforme indica Figura 29.

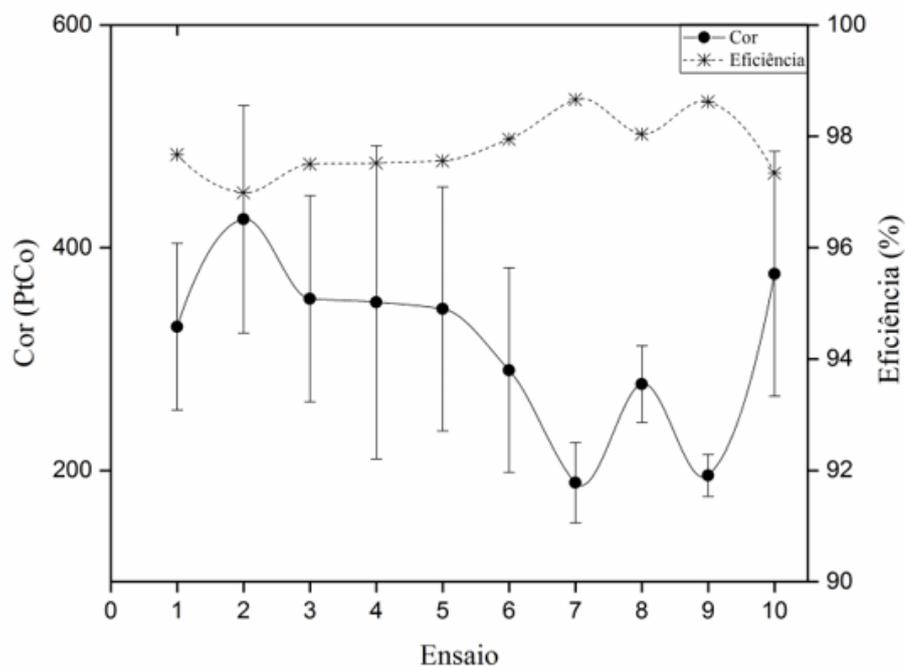
Figura 29 – Turbidez final do lixiviado de aterro sanitário com as diferentes dosagens de AG.



Fonte: Elaborado pelo autor.

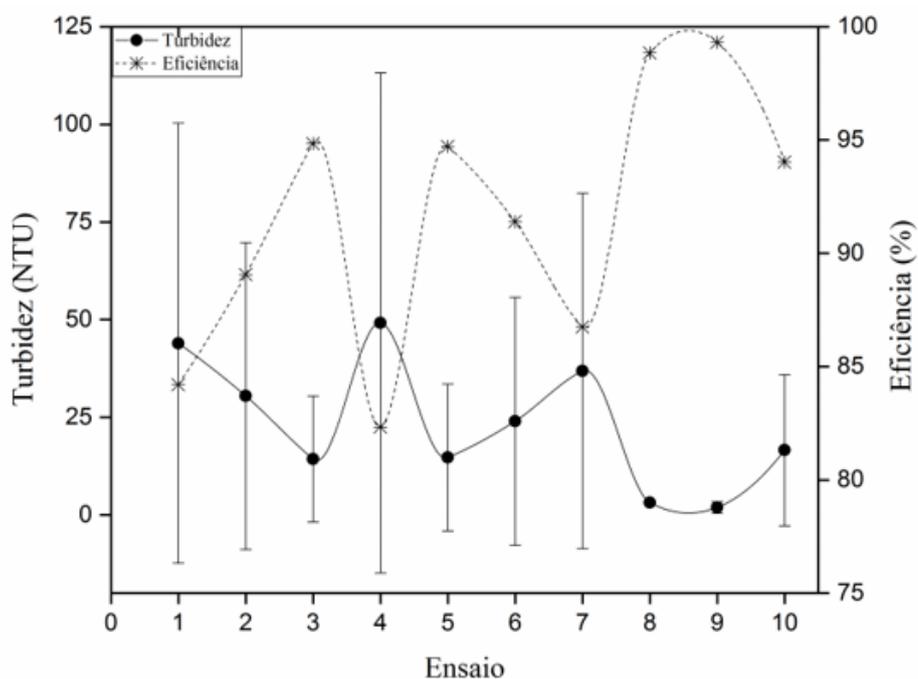
O ensaio de número 9 apresentou cor no valor de 195,5 mg PtCo L<sup>-1</sup> e turbidez no valor de 1,92 NTU. O ensaio de número 3 apresentou cor no valor de 354 mg PtCo L<sup>-1</sup> e turbidez no valor de 14,33 NTU. As figuras 30 e 31 mostram as eficiências de remoção e os resultados finais de cor e turbidez.

Figura 30 - Cor e eficiência de remoção dos ensaios com lixiviado de aterro sanitário.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 31 - Turbidez e eficiência de remoção dos ensaios com lixiviado de aterro sanitário.



Fonte: Elaborado pelo autor.

### 5.4.3 Metais

A Tabela 20 faz um paralelo com a Tabela 7 do planejamento fatorial e demonstra as quantidades de ácido galvânico (em mL adicionados por 1 L de mistura) e consequentemente de Ferro adicionados em cada jarro (em mg adicionados em 1 L de mistura).

Tabela 20 - Níveis do Planejamento Fatorial do lixiviado de aterro sanitário em termos de ácido galvânico e ferro total.

| Efluente  | Ácido galvânico [mL L <sup>-1</sup> ] |         |            | Fe [mg L <sup>-1</sup> ] |         |            |
|-----------|---------------------------------------|---------|------------|--------------------------|---------|------------|
|           | Nível Baixo                           | Central | Nível Alto | Nível Baixo              | Central | Nível Alto |
|           | (-1)                                  | 0       | (+1)       | (-1)                     | 0       | (+1)       |
| Lixiviado | 72                                    | 76      | 80         | 4909,8                   | 5182,6  | 5455,4     |

A Tabela 21 indica a quantificação dos metais nos efluentes tratados.

Tabela 21 - Quantificação dos metais no lixiviado de aterro sanitário após processo Fenton.

| Ensaio | Metais [mg L <sup>-1</sup> ] |         |       |
|--------|------------------------------|---------|-------|
|        | Fe                           | Zn      | Cr    |
| 1      | 504,378                      | 12,584  | 4,063 |
| 2      | 785,278                      | 46,034  | 4,058 |
| 3      | 530,978                      | 40,169  | 4,358 |
| 4      | 21,528                       | 8,874   | 4,74  |
| 5      | 862,878                      | 92,394  | 5,015 |
| 6      | 21,978                       | 8,999   | 5,065 |
| 7      | 1085,18                      | 39,524  | 5,251 |
| 8      | 1307,08                      | 176,564 | 5,424 |
| 9      | 790,778                      | 124,294 | 5,54  |
| 10     | 1140,98                      | 113,244 | 5,823 |

Os valores altos desses metais, principalmente do ferro, se deve ao fato da necessidade de adição de grande quantidade de ácido galvânico para atingir o pH ácido em torno de 3, conforme já mencionado anteriormente. Essa dificuldade também aconteceu na fase de sedimentação do ferro, quando o pH é neutralizado, onde foi necessária quantidade muito maior de solução com cal quando comparada com os outros efluentes. Por conta disso, a sedimentação também pode ter sido prejudicada, não separando o lodo com ferro em sua totalidade. Esses valores estão muito além dos permitidos pela resolução CONAMA nº 430/2011.

#### 5.4.4 Toxicidade

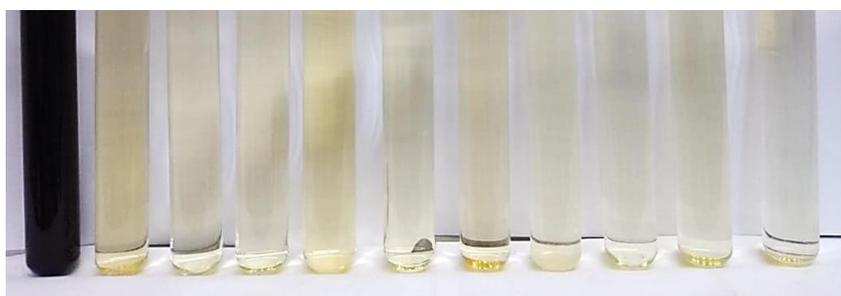
Os lixiviados de aterro sanitário, mesmo apresentando grande variabilidade nas suas características dependendo de aterro para aterro, são, sem exceção, muito tóxicos. Clément et al. (1993) afirma que os principais responsáveis pela toxicidade dos lixiviados de aterro sanitário são: amônia, metais pesados (como zinco e cromo), alcalinidade e compostos orgânicos (como taninos, ligninas e fenóis), que contribuem tanto de maneira individual quanto em conjunto para conferência de toxicidade. Em estudo realizado por Bernard et al. (1997), evidenciou-se que os principais causadores de toxicidade em lixiviado de aterro sanitário se dão por conta de amônia, alcalinidade e DQO. Apesar dos compostos nitrogenados não terem sido analisados pelo presente trabalho, não há dúvidas de que estão presentes no lixiviado trabalhado.

O lixiviado de aterro sanitário se mostrou fortemente tóxico para com as sementes de *Lactuca sativa*, onde as inibições de crescimento do hipocótilo e da radícula foram totais e a

germinação foi zero para todos os efluentes. Esses resultados já eram esperados, pois mesmo o tratamento apresentando boas remoções de DQO, cor e turbidez, o processo sozinho não seria suficiente para o descarte em corpos hídricos, podendo funcionar como pré-tratamento ou tratamento complementar, onde outras etapas tanto biológicas quanto físico-químicas seriam necessárias.

A Figura 32 demonstra a aparência do lixiviado de aterro sanitário bruto e dos efluentes finais.

Figura 32 - Amostras do lixiviado de aterro sanitário bruto e dos efluentes finais dos ensaios 1 ao 10, respectivamente.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Em suma, a melhor eficiência de remoção de DQO (76%) se deu com o nível baixo de AG e nível alto de  $H_2O_2$ , com o jarro de número 3 ( $1190 \text{ mg L}^{-1}$  de  $H_2O_2$  e  $4829 \text{ mg L}^{-1}$  de ferro), que apesar de ter apresentado boas remoções de cor e turbidez, não foi tão eficiente quanto o jarro de número 9 na remoção desses dois parâmetros. Ambos tem em comum o nível alto de  $H_2O_2$ , porém diferem na dosagem de AG, que para o ensaio de número 9 foi o de nível alto. Esses fatos evidenciam que, mesmo demonstrando na maioria das vezes estreitas relações, remoção de DQO e remoção de cor e turbidez não estão totalmente atreladas, pois tanto matéria orgânica quanto compostos inorgânicos conferem cor aos efluentes. Portanto, pode-se assumir que nesse caso muitos inorgânicos conferem cor ao lixiviado de aterro sanitário trabalhado e que nem sempre as mesmas dosagens melhor removem todos os tipos de poluentes.

Existe grande variabilidade de dosagens, proporções molares e características do lixiviado por parte dos trabalhos publicados sobre processos Fenton aplicados a lixiviados de aterro sanitário. Nos estudos apresentados na Tabela 4, a eficiência de remoção de DQO variou de 60 a 80%. Por conta da já mencionada necessidade de grande quantidade de ácido galvânico adicionado na mistura para redução do pH, o ferro se tornou mais abundante em termos molares do que o peróxido de hidrogênio, fato que só acontece no experimento de Welander e Henrysson

(1998), que alcançaram 72 % de eficiência. Em termos de DQO inicial e dosagens dos reagentes aplicadas, o trabalho científico que mais se assemelhou com o presente estudo foi o apresentado por Hermosilla et al. (2009), que reportaram uma eficiência de remoção de DQO de 75%, aplicando ácido sulfúrico puro controlado ( $1 \text{ mol L}^{-1}$ ) para redução do pH,  $2550 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $2790 \text{ mg L}^{-1}$  de ferro, na forma de sulfato ferroso, promovendo portanto uma proporção molar  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}$  de 1,5. A proporção molar  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}$  do ensaio de número 3 foi de 0,4. Mesmo com valores de ferro adicionados mais altos e conseqüentemente diferente proporção molar que a maioria dos trabalhos referenciados, foi possível alcançar eficiência de remoção de DQO condizentes com os estudos que utilizaram reagentes puros.

## 6 CONCLUSÃO

O ensaio de número 2 do efluente com fenol ( $35 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $0,3 \text{ mL L}^{-1}$  de AG) apresentou a melhor eficiência de remoção de todos os parâmetros analisados e atende as especificações de lançamento descritos na resolução CONAMA nº 430/2011, podendo ser lançado em corpos hídricos de classe 2. Adicionalmente, todos os ensaios apresentaram 100% de remoção de fenol. Portanto, conclui-se que o processo Fenton utilizando o ácido galvânico como fonte de ferro e regulador de pH seria uma alternativa viável para empregar nesse tipo de efluente, não necessitando de tratamentos adicionais.

O ensaio de número 6 do efluente têxtil ( $210 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $3 \text{ mL L}^{-1}$  de AG), apesar de apresentar alta eficiência de remoção de cor e turbidez e atender as exigências da resolução 430 quanto às concentrações de ferro e zinco, apresentou quantidade de cromo acima da permitida, assim como todos os outros ensaios e o efluente bruto. Apesar dessa quantidade ter sido diminuída quando comparada com o efluente bruto, não foi possível saber em qual estado oxidativo o cromo se encontra e se houve mudanças do estado de valência Cr (III) para Cr (VI) e vice-versa após o processo Fenton. Para garantir a remoção de cromo, seria necessário identificar e quantificar os estados de valência do cromo e adicionar mais uma etapa de tratamento específica para a remoção deste, como os exemplos já citados no item 5.1 (remoção com produtos químicos, adsorção, etc.).

O ensaio de número 3 do lixiviado de aterro sanitário ( $1190 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $72 \text{ mL L}^{-1}$  de AG), apesar de alta eficiência de remoção de DQO, cor e turbidez, não atende a resolução 430 quanto aos metais. O lixiviado de aterro sanitário é um efluente altamente complexo e que necessita de diversas etapas para uma remoção satisfatória dos seus poluentes. Mesmo não

atingindo os parâmetros de lançamento, o processo proposto apresentou boa eficiência em todos os ensaios, se mostrando viável para aplicação como tratamento preliminar, por exemplo, como já propõe Lopez et al. (2004), Derco et al. (2010) e diversos outros autores.

Com os resultados obtidos por esse trabalho, concluiu-se que a utilização do resíduo de decapagem satisfaz as necessidades de íons de ferro e regulação de pH para desencadeamento do processo Fenton para tratamento de efluentes. A substituição de reagentes puros pelo ácido galvânico para estimular as reações de oxidação se alinha duplamente com os conceitos de economia circular e análise de ciclo de vida, primeiramente por evitar um custo ambiental atrelado à necessidade desses reagentes puros bem como a apresentação de uma alternativa para reuso de um resíduo, sem contar com o abatimento de custos financeiros.

***Para trabalhos futuros, recomenda-se:***

Maior quantidade de ensaios, em busca da diminuição do desvio padrão e melhor entendimento das influências independentes das dosagens de ácido galvânico e peróxido de hidrogênio; aplicação de métodos de quantificação de metais para a diferenciação dos estados de oxidação do ferro e do cromo, para devida comparação com os padrões de lançamento da resolução CONAMA nº 430/2011 e também análise da necessidade ou não de tratamento adicional para remoção de cromo hexavalente; análises de viabilidade prática e financeira para emprego do método em larga escala.

**REFERÊNCIAS**

ABD EL-SALAM, M. M.; ABU-ZUID, G. I. Impact of landfill leachate on the groundwater quality: A case study in Egypt. **Journal of Advanced Research**, v. 6, n. 4, p. 579–586, 2015

AHMADI, M., RAMAVANDI, B., SAHEBI, S., Efficient degradation of a biorecalcitrant pollutant from wastewater using a fluidized catalyst-bed reactor. *Chem. Eng. Commun* 202, 1118-1129, 2015.

ALALM, M. G. TAWFIK, A., OOKAWARA S., 2015a. Comparison of solar TiO<sub>2</sub> photocatalysis and solar photo-Fenton for treatment of pesticides industry wastewater: operational conditions, kinetic, and costs. *J. Water Process Eng.* 8, 55-63.

ALI, S. W.; MIRZA, M. L.; BHATTI, T. M. Removal of Cr (VI) using iron nanoparticles supported on porous cation-exchange resin. **Hydrometallurgy**, v. 157, p. 82–89, 2015.

ABD EL-SALAM, M. M.; ABU-ZUID, G. I. Impact of landfill leachate on the groundwater quality: A case study in Egypt. **Journal of Advanced Research**, v. 6, n. 4, p. 579–586, 2015.

ALNAIZY, R.; AKGERMAN, A. Advanced oxidation of phenolic compounds. **Advances in Environmental Research**, v. 4, n. 3, p. 233–244, 2000.

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

ATSDR. Public Health Statement Arsenic. **U.S Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry**, n. September, p. 1–10, 2007.

BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. Degradation of Phenol in Aqueous Solution by Fenton , Sono-Fenton and Sono-photo-Fenton Methods. p. 142–147, 2011.

BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. Advanced oxidation of phenol : A comparison between Fenton , electro-Fenton , sono-electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes. **Chemical Engineering Journal**, v. 183, p. 1–9, 2012.

BELLO, M. M.; ABDUL RAMAN, A. A.; ASGHAR, A. A review on approaches for addressing the limitations of Fenton oxidation for recalcitrant wastewater treatment. **Process**

**Safety and Environmental Protection**, v. 126, p. 119–140, 2019.

BLANCO, J. et al. Fenton and biological-Fenton coupled processes for textile wastewater treatment and reuse. **Desalination**, v. 286, p. 394–399, 2012.

CECILIA, M.; RONCO, A. Ensayo de toxicidad aguda con semillas de lechuga *Lactuca sativa* L. p. 55–68, 2004.

CHANG, L. Y. Alternative chromium reduction and heavy metal precipitation methods for industrial wastewater. **Environmental Progress**, v. 22, n. 3, p. 174–182, 2003.

CIRCLE ECONOMY. Making sense of the circular economy: the 7 key elements. Disponível em: < <https://www.circle-economy.com/circular-economy/7-key-elements>>. Acesso em 28 de maio de 2020.

CONTRERAS, S. et al. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. v. 36, p. 1034–1042, 2002.

CÓRDOVA, R. N. Otimização do processo UV / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aplicado ao tratamento de lixiviado de aterro sanitário pré-tratado biologicamente. Florianópolis, 2019.

DENG, Y.; ENGLEHARDT, J. D. Treatment of landfill leachate by the Fenton process. **Water Research**, v. 40, n. 20, p. 3683–3694, 2006.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Life Cycle Assessment: Principles and Practice. n. May, 2006.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY: **EPA 3010A** - Acid digestion of aqueous samples and extracts for total metals for analysis by FLAA or ICP spectroscopy, 1992.

FATTA, D.; PAPADOPOULOS, A.; LOIZIDOU, M. A study on the landfill leachate and its impact on the groundwater quality of the greater area. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 21, n. 2, p. 175–190, 1999.

FREIRE, L. F. A. **Estudo Do Sistema Fenton-Solar Aplicado a Remoção de Fenol**. [s.l.: s.n.].

GARDEA-TORRESDEY, J. L. et al. Characterization of Cr(VI) binding and reduction to Cr(III) by the agricultural byproducts of *Avena monida* (Oat) biomass. **Journal of Hazardous Materials**, v. 80, n. 1–3, p. 175–188, 2000.

GEISSDOERFER, M. et al. The Circular Economy – A new sustainability paradigm? **Journal of Cleaner Production**, v. 143, n. 0, p. 757–768, 2017.

GHONEIM, M. M.; EL-DESOKY, H. S.; ZIDAN, N. M. Electro-Fenton oxidation of Sunset Yellow FCF azo-dye in aqueous solutions. **DES**, v. 274, n. 1–3, p. 22–30, 2011.

GILPAVAS, E.; DOBROSZ-GÓMEZ, I.; GÓMEZ-GARCÍA, M. Á. Coagulation-flocculation sequential with Fenton or Photo-Fenton processes as an alternative for the industrial textile wastewater treatment. **Journal of Environmental Management**, v. 191, p. 189–197, 2017.

GÜMÜS, D. Comparison of Fenton and electro-Fenton processes for oxidation of phenol. v. 3, n. 3, p. 252–258, 2016.

HENA, S. Removal of chromium hexavalent ion from aqueous solutions using biopolymer chitosan coated with poly 3-methyl thiophene polymer. **Journal of Hazardous Materials**, v. 181, n. 1–3, p. 474–479, 2010.

HERMOSILLA, D.; CORTIJO, M.; PAO, C. Science of the Total Environment Optimizing the treatment of landfill leachate by conventional Fenton and photo-Fenton processes. **Science of the Total Environment**, v. 407, n. 11, p. 3473–3481, 2009.

JACKSON, T. Prosperity without growth. Economics for a finite planet. Earthscan, London, New York, 2009.

KARTHIKEYAN, S. et al. Treatment of textile wastewater by homogeneous and heterogeneous Fenton oxidation processes. **Desalination**, v. 281, n. 1, p. 438–445, 2011.

KLAVARIOTI, M.; MANTZAVINOS, D.; KASSINOS, D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. **Environment International**, v. 35, n. 2, p. 402–417, 2009.

LOPEZ, A. et al. Fenton 's pre-treatment of mature landfill leachate. v. 54, p. 1005–1010, 2004.

LUCAS, M. S.; PERES, J. A. Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. **Dyes and Pigments**, v. 71, n. 3, p. 236–244, 2006.

MEADOWS, D. H.; RANDERS, J.; MEADOWS, D. L. The limits to growth. The 30-year update. Routledge, London, 2004.

MERIC, S.; KAPTAN, D.; LMEZ, T. Color and COD removal from wastewater containing Reactive Black 5 using Fenton's oxidation process. **Chemosphere**, v. 54, n. 3, p. 435–441, 2004.

OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A. Science of the Total Environment Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination — A review. **Science of the Total Environment**, v. 409, n. 20, p. 4141–4166, 2011.

PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, E.; MACKAY, A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the fenton reaction and related chemistry. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 36, n. 1, p. 1–84, 2006.

RENOU, S. et al. **Landfill leachate treatment: Review and opportunity** **Journal of Hazardous Materials**, 2008.

ROCKSTRM, J., W. STEFFEN, K. NOONE, Å. PERSSON, F. S. CHAPIN, III, E. LAMBIN, T. M. LENTON, M. SCHEFFER, C. FOLKE, H. SCHELLNHUBER, B. NYKVIST, C. A. DE WIT, T. HUGHES, S. VAN DER LEEUW, H. RODHE, S. SRLIN, P. K. SNYDER, R. COSTANZA, U. SVEDIN, M. FALKE, AND J.F. Planetary Boundaries: Exploring the safe operating space for humanity. *Ecol. Soc.* 14, 2009.

SAWALHA, H.; AL-JABARI, M. Characterization and Treatment of Wastewater from Galvanization Industry Characterization and Treatment of Wastewater from Galvanization Industry in Palestine. n. January, 2016.

SELVI, K.; PATTABHI, S.; KADIRVELU, K. Removal of Cr(VI) from aqueous solution by adsorption onto activated carbon. **Bioresource Technology**, v. 80, n. 1, p. 87–89, 2001.

SHARMA, S. K.; SANGHI, R. Wastewater reuse and management. **Wastewater Reuse and Management**, p. 1–500, 2013.

SILVA, T. F. C. V. et al. Scale-up and cost analysis of a photo-Fenton system for sanitary landfill leachate treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 283, p. 76–88, 2016.

SOLMAZ, S. K. A. et al. Colour and COD removal from textile effluent by coagulation and advanced oxidation processes. **Coloration Technology**, v. 122, n. 2, p. 102–109, 2006.

SUZUKI, H.; ARAKI, S.; YAMAMOTO, H. Evaluation of advanced oxidation processes (AOP) using O<sub>3</sub>, UV, and TiO<sub>2</sub> for the degradation of phenol in water. **Journal of Water Process Engineering**, v. 7, p. 54–60, 2015.

UMAR, M.; AZIZ, H. A.; YUSOFF, M. S. Trends in the use of Fenton , electro-Fenton and photo-Fenton for the treatment of landfill leachate. **Waste Management**, v. 30, n. 11, p. 2113–2121, 2010.

WANG, C. et al. Removal of color from real dyeing wastewater by Electro-Fenton technology using a three-dimensional graphite cathode. v. 152, p. 601–606, 2008.

WIERCINSKI, A. Galvanoplastia : Melhorias no processo de zincagem eletrolítica. p. 1–71, 2015.

WORLD WIDE FUND FOR NATURE (WWF). Living Planet Report 2014: Species and spaces, people and places, 2014.

XU, X. R. et al. Degradation of dyes in aqueous solutions by the Fenton process. **Chemosphere**, v. 57, n. 7, p. 595–600, 2004.

ZHANG, H.; JIN, H.; HUANG, C. Optimization of Fenton process for the treatment of landfill leachate. v. 125, p. 166–174, 2005.

ZHOU, M. et al. Electro-Fenton method for the removal of methyl red in an efficient electrochemical system. v. 57, p. 380–387, 2007.