



Universidade Federal do Rio de Janeiro  
Escola Politécnica & Escola de Química  
Programa de Engenharia Ambiental

Larissa Souza Fernandes

REMOÇÃO DE METAIS PESADOS DO LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO  
POR PRECIPITAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO POR VOLTAMETRIA DE ONDA  
QUADRADA POR REDISSOLUÇÃO ANÓDICA

Rio de Janeiro  
2025



# REMOÇÃO DE METAIS PESADOS DO LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO POR PRECIPITAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO POR VOLTAMETRIA DE ONDA QUADRADA POR REDISSOLUÇÃO ANÓDICA

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Engenharia Ambiental, Escola Politécnica & Escola de Química, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental.

Orientadora: Dr<sup>a</sup>. Juacyara Carbonelli Campos

Coorientador: Dr. Rodrigo de Siqueira Melo

Rio de Janeiro

2025

Fernandes, Larissa Souza.

Remoção de metais pesados do lixiviado de aterro sanitário por precipitação e quantificação por voltametria de onda quadrada por redissolução anódica/ Larissa Souza Fernandes – Rio de Janeiro - 2025.

f.: 96

Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal do Rio de Janeiro / Escola Politécnica e Escola de Química, Programa de Engenharia Ambiental, 2025.

Orientador(a): Prof. Juacyara Carbonelli Campos

1. Precipitação química. 2. Metais pesados. 3. Lixiviado. 4. Voltametria de onda quadrada. 5. Eficiência de remoção. I. Campos, Juacyara Carbonelli, orient. II. Melo, Rodrigo de Siqueira, coorient. III. Título.



REMOÇÃO DE METAIS PESADOS DO LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO  
POR PRECIPITAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO POR VOLTAMETRIA DE ONDA  
QUADRADA POR REDISSOLUÇÃO ANÓDICA

Larissa Souza Fernandes

Orientadora: Dr<sup>a</sup>. Juacyara Carbonelli Campos  
Coorientador: Dr<sup>o</sup>. Rodrigo de Siqueira Melo

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Engenharia Ambiental, Escola Politécnica & Escola de Química, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental.

Aprovada pela Banca:

---

Presidente, Juacyara Carbonelli Campos, Dsc., UFRJ

---

Rodrigo de Siqueira Melo, Dsc., UFRJ

---

Ladimir José de Carvalho Dsc., UFRJ

---

Gabriel Batalha Leoni, Dsc., UFRJ

---

Monica Pertel, Dsc, UFRJ

Rio de Janeiro

2025

*Dedico esta dissertação aos meus filhos, Antônia e Rafael.*

## **AGRADECIMENTOS**

No desenvolvimento do presente trabalho, na sua importante contribuição, gostaria de agradecer a minha orientadora Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Juacyara Carbonelli Campos pela parceria, compreensão, orientações e, principalmente por ter acreditado em mim, agradeço imensamente. Quero expressar minha gratidão ao meu coorientador Prof. Dr. Rodrigo de Siqueira Melo pela disponibilidade, atenção, motivação, por uma excelente orientação, companheirismo e o constante incentivo que me propiciou. Compartilhando seus conhecimentos, sempre acreditando no meu potencial.

Gostaria de estender os meus agradecimentos à Universidade Federal do Rio de Janeiro pelas condições de trabalho proporcionadas e a todos os professores pelos ensinamentos transmitidos.

Agradeço a Deus por me conceder forças e coragem em todo este tempo.

Ao meu marido Gustavo e aos meus filhos Antônia e Rafael, expresso minha profunda gratidão por imensa preocupação, companheirismo, carinho, compreensão e atenção dedicada a mim. Agradecimento especialmente pela paciência e, acima de tudo, pelo constante apoio, cooperação e incentivo que vocês ofereceram. Vocês foram uma fonte valiosa de suporte em minha jornada e isso significa muito para mim.

Agradeço aos meus pais, Carlos José e Anair, por estarem sempre ao meu lado, incentivando, apoiando e pela preocupação demonstrada. Aos meus irmãos, Ana Carla, Mariana e Carlos José Filho, agradeço o carinho. Obrigada por estarem sempre presentes nos momentos de desespero.

Aos meus amigos e familiares, que durante todo este período aguardaram ansiosos pela conclusão deste trabalho, quero expressar minha sincera gratidão.

Agradeço muito a todos aqueles que, de algum modo, contribuíram e colaboraram para a realização deste trabalho. Desculpa se esqueci de alguém, mas saibam que estão em lembrança.

## RESUMO

O rápido aumento na produção de resíduos, impulsionado pela Revolução Industrial, levou a desafios ambientais significativos, especialmente a contaminação do solo e da água por lixiviados de aterros sanitários. Este estudo tem como objetivo avaliar a remoção de metais pesados (zinco, cádmio e chumbo) de lixiviados de aterros sanitários por meio de precipitação química, utilizando a técnica analítica de voltametria de onda quadrada por redissolução anódica. O estudo envolveu etapas sequenciais, começando com ajustes no método eletroanalítico e desenvolvimento de curva de calibração, seguidos de ensaios de precipitação com uma solução sintética de metais para otimizar as variáveis para a remoção dos metais pesados. Os experimentos de precipitação foram realizados utilizando íons de zinco, cádmio e chumbo com hidróxido de cálcio e carbonato de sódio, e as análises voltamétricas foram feitas utilizando voltametria de redissolução anódica por onda quadrada para avaliar as concentrações de metais. O estudo examinou o comportamento eletroquímico do  $\text{Bi}^{3+}$  utilizando voltametria de onda quadrada, revelando relações lineares entre a corrente de pico e a frequência, indicando a reversibilidade na reação. A otimização de parâmetros como frequência, step e amplitude do pulso melhorou a precisão e seletividade da análise. A concentração de  $\text{Bi}^{3+}$  foi otimizada para uma resposta eletroanalítica máxima, sendo escolhida a concentração de  $1,25 \text{ mg.L}^{-1}$ . O tempo de deposição também foi otimizado, com 300 segundos fornecendo os melhores resultados. A eficiência de remoção dos metais utilizando agentes precipitantes ( $\text{Ca(OH)}_2$  e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) foi analisada, mostrando maior eficiência para  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . O estudo destaca a importância do pH e da concentração dos agentes no processo de remoção. Este estudo avaliou a remoção de metais pesados (zinco, cádmio e chumbo) de lixiviados de aterros sanitários utilizando precipitação química com hidróxido de cálcio e carbonato de sódio. O processo obteve altas taxas de remoção, particularmente para chumbo (97,97%). A voltametria de onda quadrada foi desenvolvida com sucesso para quantificação precisa, e a validação estatística confirmou sua confiabilidade para essa aplicação.

## ABSTRACT

The rapid increase in waste production, driven by the Industrial Revolution, has led to significant environmental challenges, particularly the contamination of soil and water from landfill leachate. This study aims to evaluate the removal of heavy metals (zinc, cadmium, and lead) from landfill leachate through chemical precipitation using the analytical technique of square wave voltammetry by anodic re-dissolution. The study involved sequential stages, starting with adjustments to the electroanalytical method and calibration curve development, followed by precipitation assays with a synthetic metal solution to optimize variables for heavy metal removal. Precipitation experiments were conducted using zinc, cadmium, and lead ions with calcium hydroxide and sodium carbonate, and voltammetric analyses were performed using square wave anodic stripping voltammetry to assess metal concentrations. The study examined the electrochemical behavior of  $\text{Bi}^{3+}$  using square wave voltammetry, revealing linear relationships between peak current and frequency, indicating reversibility in the reaction. Optimization of parameters such as frequency, step, and pulse amplitude improved the precision and selectivity of the analysis.  $\text{Bi}^{3+}$  concentration was optimized for maximum electroanalytical response, with a concentration of  $1.25 \text{ mg L}^{-1}$  selected. Deposition time was also optimized, with 300 seconds providing the best results. Metal removal efficiency using precipitating agents ( $\text{Ca(OH)}_2$  and  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) was analyzed, showing higher efficiency with  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . The study highlights the significance of pH and agent concentration in the removal process. This study evaluated the removal of heavy metals (zinc, cadmium, and lead) from landfill leachate using chemical precipitation with calcium hydroxide and sodium carbonate. The process achieved high removal rates, particularly for lead (97.97%). Square wave voltammetry was successfully developed for precise quantification, with statistical validation confirming its reliability for this application.



## LISTA DE SIGLAS

|                                           |                                                                                                                |
|-------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| A                                         | Amplitude                                                                                                      |
| a                                         | Coeficiente linear                                                                                             |
| ABNT                                      | Associação Brasileira de Normas Técnicas                                                                       |
| Ag/AgCl                                   | Prata/Cloreto de Prata                                                                                         |
| As                                        | Arsênio                                                                                                        |
| ATSDR                                     | <i>Agency for Toxic Substance and Disease Registry</i>                                                         |
| b                                         | Coeficiente angular                                                                                            |
| $\text{Bi}^{3+}$                          | Bismuto                                                                                                        |
| $\text{Bi}_2\text{O}_3$                   | Óxido de bismuto                                                                                               |
| $\text{BiNO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | Nitrato de bismuto                                                                                             |
| $\text{Ca}^{2+}$                          | Cálcio                                                                                                         |
| CaO                                       | Óxido de cálcio                                                                                                |
| $\text{Ca}(\text{OH})_2$                  | Hidróxido de cálcio                                                                                            |
| $\text{Cd}^{2+}$                          | Cádmio                                                                                                         |
| $\text{CdCl}_2$                           | Cloreto de cádmio                                                                                              |
| $\text{CdCO}_3$                           | Carbonato de cádmio                                                                                            |
| $\text{Cd}(\text{OH})_2$                  | Hidróxido de cádmio                                                                                            |
| $\text{Cl}^-$                             | Cloro                                                                                                          |
| $\text{CO}_3^{2-}$                        | Carbonato                                                                                                      |
| CONAMA                                    | Conselho Nacional do Meio Ambiente                                                                             |
| $\text{Cr}^{3+}$                          | Cromo                                                                                                          |
| COT                                       | Carbono Orgânico Total                                                                                         |
| $\text{Cu}^{2+}$                          | Cobre                                                                                                          |
| DBO                                       | Demanda Bioquímica de Oxigênio                                                                                 |
| DQO                                       | Demanda Química de Oxigênio                                                                                    |
| EAA                                       | Espectrômetro de Absorção Atômica                                                                              |
| EFBi                                      | Eletrodo de Filme de Bismuto                                                                                   |
| HCl                                       | Ácido clorídrico                                                                                               |
| $\text{HNO}_3$                            | Ácido nítrico                                                                                                  |
| ICP-MS                                    | <i>Inductively coupled plasma mass spectrometry</i> - Espectrômetro de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado |
| f                                         | Frequência                                                                                                     |

|                          |                                     |
|--------------------------|-------------------------------------|
| $\text{Fe}^{2+}$         | Ferro                               |
| FRX                      | Fluorescência de Raios X            |
| F1                       | Fator 1                             |
| F2                       | Fator 2                             |
| F3                       | Fator 3                             |
| $\text{HCO}_3^-$         | Bicarbonato                         |
| $\text{Hg}^{2+}$         | Mercúrio                            |
| $\text{NH}_3$            | Amônia                              |
| $\text{NH}_4^+$          | Amônio                              |
| $\text{K}^+$             | Potássio                            |
| LD                       | Limite de Detecção                  |
| LQ                       | Limite de Quantificação             |
| $\text{Mg}^{2+}$         | Magnésio                            |
| $\text{Mn}^{2+}$         | Manganês                            |
| $\text{Na}^+$            | Sódio                               |
| NAT                      | Nitrogênio amoniacal total          |
| $\text{Na}_2\text{CO}_3$ | Carbonato de sódio                  |
| NBR                      | Norma Brasileira Registrada         |
| $\text{Ni}^{2+}$         | Níquel                              |
| P.A.                     | Para Análise                        |
| $\text{Pb}^{2+}$         | Chumbo                              |
| $\text{PbCO}_3$          | Carbonato de chumbo                 |
| $\text{Pb(OH)}_2$        | Hidróxido de chumbo                 |
| $\text{Pb(NO}_3)_2$      | Nitrato de chumbo                   |
| $\mu\text{g.L}^{-1}$     | Parte por bilhão                    |
| $\text{mg.L}^{-1}$       | Parte por milhão                    |
| RPM                      | Rotação por minuto                  |
| RSD                      | <i>Relative Standard Deviation</i>  |
| RSU                      | resíduos sólidos urbanos            |
| $R^2$                    | Coeficiente de Correlação           |
| s                        | Desvio padrão                       |
| $\text{SO}_4^{2-}$       | Sulfato                             |
| SQ                       | Soma Quadrática                     |
| VRA                      | Voltametria de Redissolução Anódica |

|                            |                                      |
|----------------------------|--------------------------------------|
| VRC                        | Voltametria de Redissolução Catódica |
| WHO                        | <i>World Health Organization</i>     |
| $\text{Zn}^{2+}$           | Zinco                                |
| $\text{Zn}(\text{OH})_2$   | Hidróxido de zinco                   |
| $\text{ZnCO}_3$            | Carbonato de zinco                   |
| $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ | Nitrato de zinco                     |
| $\Delta E_s$               | Step                                 |
| $\tau$                     | Frequência                           |

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1 - Esquema representativo de uma célula eletroquímica (Cardoso; Mainier; Itabirano, 2014). .....                                                                                                                                                                                                 | 37 |
| Figura 2 - Esquema representativo do comportamento do potencial em relação ao tempo (A) e da corrente em relação ao potencial (B) na voltametria cíclica (Wang, 2006).....                                                                                                                               | 37 |
| Figura 3 - Esquema representativo da dupla camada formada durante a polarização da superfície do eletrodo (Wang, 2006). .....                                                                                                                                                                            | 38 |
| Figura 4 - Comportamento das correntes faradáica e capacitiva em relação ao tempo em um pulso de potencial (Souza; Machado e Avaca, 2003).....                                                                                                                                                           | 39 |
| Figura 5 - Comportamento da variação do potencial em relação ao tempo da onda quadrada (1), da rampa de potencial em forma de escada (2) e da união das duas variações (3) (Souza; Machado e Avaca, 2003). .....                                                                                         | 40 |
| Figura 6 - Parâmetros envolvidos na voltametria de onda quadrada, onde $\tau$ = Frequência, $\Delta E_s$ = Step e A = Amplitude (Lima, 2012). .....                                                                                                                                                      | 40 |
| Figura 7 - Gráfico representativo do comportamento do potencial em relação ao tempo nas etapas da voltametria de redissolução (Pacheco et al., 2013). .....                                                                                                                                              | 41 |
| Figura 8 - Esquema representativo da análise de metais traço utilizando EFBi in situ em um eletrodo de carbono vítreo. (Autoria própria). .....                                                                                                                                                          | 44 |
| Figura 9 - Centro de Tratamento de Resíduos, Aterro Sanitário de Seropédica. ....                                                                                                                                                                                                                        | 46 |
| Figura 10 - Fluxograma dos ensaios experimentais realizados.....                                                                                                                                                                                                                                         | 48 |
| Figura 11 - Comportamento da corrente de pico anódica em relação a frequência (A) e a raiz da frequência da onda quadrada (B). .....                                                                                                                                                                     | 59 |
| Figura 12 - Voltamograma da corrente de resposta direta, inversa e resultante do $\text{Bi}^{3+}$ obtidos na voltametria de onda quadrada utilizando frequência de 20 Hz, step de 2,5 mV e amplitude de 60 mV. ....                                                                                      | 59 |
| Figura 13 - Voltamogramas de onda quadrada de 50 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ e $\text{Pb}^{2+}$ utilizando 1,5 $\text{mg.L}^{-1}$ de $\text{Bi}^{3+}$ nas frequências de 10, 20, 30 e 60 Hz, step de 4 mV, amplitude de 60 mV e tempo de deposição de 300 segundos.....  | 60 |
| Figura 14 - Voltamogramas de onda quadrada de 50 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ e $\text{Pb}^{2+}$ utilizando 1,5 $\text{mg.L}^{-1}$ de $\text{Bi}^{3+}$ nos steps de 1, 3, 5, 9 e 10 mV, frequência de 30 Hz, amplitude de 60 mV e tempo de deposição de 300 segundos..... | 62 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 15 - Voltamogramas de onda quadrada de 50 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ e $\text{Pb}^{2+}$ utilizando 1,5 $\text{mg.L}^{-1}$ de $\text{Bi}^{3+}$ nas amplitudes de 10, 20, 50 e 100 mV, frequência de 30 Hz, step de 9 mV e tempo de deposição de 300 segundos. ....                                  | 63 |
| Figura 16 - Correntes direta, inversa e resultante obtidas na voltametria de onda quadrada de 50 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ e $\text{Pb}^{2+}$ utilizando 1,5 $\text{mg.L}^{-1}$ de $\text{Bi}^{3+}$ na amplitude de 20 mV, frequência de 30 Hz, step de 9 mV e tempo de deposição de 300 segundos. ....  | 63 |
| Figura 17 - Correntes direta, inversa e resultante obtidas na voltametria de onda quadrada de 50 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ e $\text{Pb}^{2+}$ utilizando 1,5 $\text{mg.L}^{-1}$ de $\text{Bi}^{3+}$ na amplitude de 100 mV, frequência de 30 Hz, step de 9 mV e tempo de deposição de 300 segundos. .... | 64 |
| Figura 18 - Efeito da concentração de $\text{Bi}^{3+}$ na altura de pico de corrente anódica do $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ e $\text{Cd}^{2+}$ . ....                                                                                                                                                                              | 65 |
| Figura 19 - Influência do tempo de deposição na altura de pico de corrente anódica de $\text{Bi}^{3+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ e $\text{Zn}^{2+}$ . ....                                                                                                                                                                     | 66 |
| Figura 20 - Voltamogramas de onda quadrada obtidos na curva de calibração de $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ e $\text{Pb}^{2+}$ utilizando 1,25 $\text{mg.L}^{-1}$ de $\text{Bi}^{3+}$ na frequência de 30 Hz, amplitude de 20 mV, step de 9 mV e tempo de deposição de 300 segundos. ....                                             | 67 |
| Figura 21 - Gráfico da corrente de pico da voltametria de onda quadrada obtida para o $\text{Zn}^{2+}$ em concentrações de 20 a 160 $\mu\text{g.L}^{-1}$ utilizando frequência de 30 Hz, step de 9 mV, amplitude de 20 mV, tempo de deposição de 300 segundos e 1,25 $\text{mg.L}^{-1}$ de $\text{Bi}^{3+}$ . ....                         | 68 |
| Figura 22 - Voltamogramas obtidos para concentrações de 20 a 120 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de $\text{Zn}^{2+}$ e sua respectiva curva de calibração utilizando frequência de 30 Hz, step de 9 mV, amplitude de 20 mV, tempo de deposição de 300 segundos e 1,25 $\text{mg.L}^{-1}$ de $\text{Bi}^{3+}$ . ....                                   | 68 |
| Figura 23 - Voltamogramas obtidos para concentrações de 20 a 160 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de $\text{Cd}^{2+}$ e sua respectiva curva de calibração utilizando frequência de 30 Hz, step de 9 mV, amplitude de 20 mV, tempo de deposição de 300 segundos e 1,25 $\text{mg.L}^{-1}$ de $\text{Bi}^{3+}$ . ....                                   | 69 |
| Figura 24 - Voltamogramas obtidos para concentrações de 4 a 32 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de $\text{Pb}^{2+}$ e sua respectiva curva de calibração utilizando frequência de 30 Hz, step de 9 mV, amplitude de 20 mV, tempo de deposição de 300 segundos e 1,25 $\text{mg.L}^{-1}$ de $\text{Bi}^{3+}$ . ....                                     | 70 |
| Figura 25 - Gráfico da probabilidade normal dos resíduos para o chumbo. ....                                                                                                                                                                                                                                                               | 75 |

|                                                                              |    |
|------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 26 - Gráfico da probabilidade normal dos resíduos para o zinco. ....  | 76 |
| Figura 27 - Gráfico da probabilidade normal dos resíduos para o cádmio. .... | 76 |

## LISTA DE TABELAS

|                                                                                                                                                                                                                             |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1 - Características dos lixiviados de aterros brasileiros.....                                                                                                                                                       | 26 |
| Tabela 2 - Variáveis e níveis para o estudo da remoção dos metais. ....                                                                                                                                                     | 48 |
| Tabela 3 - Planejamento fatorial completo. ....                                                                                                                                                                             | 48 |
| Tabela 4 - Fórmulas aplicadas para o cálculo da soma quadrática.....                                                                                                                                                        | 53 |
| Tabela 5 - Análise de variância para o modelo de efeitos fixos com três fatores.<br>.....                                                                                                                                   | 54 |
| Tabela 6 - Fórmulas do cálculo da soma quadrática para os resíduos. ....                                                                                                                                                    | 56 |
| Tabela 7 - Modelo de análise dos resíduos.....                                                                                                                                                                              | 56 |
| Tabela 8 - Valores de altura de pico média ( $\Delta I$ ), desvio padrão ( $S \Delta I$ ) e desvio<br>padrão relativo (RSD ( $\Delta I$ )) obtido para cada analito nas frequências de 10, 20, 30<br>e 60 Hz. ....          | 61 |
| Tabela 9 - Metais analisados e suas respectivas equações de reta, $R^2$ , limites de<br>detecção e limites de quantificação.....                                                                                            | 71 |
| Tabela 10 - Remoção de metais utilizando o método de precipitação química.<br>Concentração inicial de $Pb^{2+} = 2,5 \text{ mg.L}^{-1}$ , $Zn^{2+} = 5,0 \text{ mg.L}^{-1}$ e $Cd^{2+} = 2,0 \text{ mg.L}^{-1}$ .<br>.....  | 73 |
| Tabela 11 - Quantificação dos metais. ....                                                                                                                                                                                  | 77 |
| Tabela 12 - Resumo da análise multivariada. ....                                                                                                                                                                            | 79 |
| Tabela 13 - Eficiência do processo de precipitação para remoção dos metais.<br>Concentração inicial de $Pb^{2+} = 2,5 \text{ mg.L}^{-1}$ , $Zn^{2+} = 5,0 \text{ mg.L}^{-1}$ e $Cd^{2+} = 2,0 \text{ mg.L}^{-1}$ .<br>..... | 80 |
| Tabela 14 - Valores estabelecidos pelo CONAMA e resultados experimentais.<br>.....                                                                                                                                          | 81 |
| Tabela 15 - Caracterização físico-química do lixiviado bruto e lixiviado tratado<br>com $Na_2CO_3$ e $Ca(OH)_2$ do aterro de Seropédica. ....                                                                               | 83 |

## LISTA DE QUADROS

|                                                                              |    |
|------------------------------------------------------------------------------|----|
| Quadro 1 - Classificação quanto à origem. ....                               | 23 |
| Quadro 2 - Classificação quanto à periculosidade. ....                       | 24 |
| Quadro 3 - Métodos utilizados para a determinação de metais pesados. ....    | 34 |
| Quadro 4 - Metodologias analíticas e equipamentos utilizados no estudo. .... | 51 |



## SUMÁRIO

|              |                                                                   |    |
|--------------|-------------------------------------------------------------------|----|
| <b>1</b>     | <b>INTRODUÇÃO</b>                                                 | 19 |
| <b>2</b>     | <b>OBJETIVOS</b>                                                  | 21 |
| 2.1          | OBJETIVO GERAL                                                    | 21 |
| 2.2          | OBJETIVOS ESPECÍFICOS                                             | 21 |
| <b>3</b>     | <b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>                                      | 22 |
| 3.1          | POLUIÇÃO AMBIENTAL                                                | 22 |
| 3.2          | LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO                                     | 25 |
| 3.3          | PARÂMETROS UTILIZADOS PARA CARACTERIZAÇÃO DOS LIXIVIADOS          | 28 |
| 3.4          | METAIS PESADOS                                                    | 30 |
| 3.4.1        | <b>Chumbo</b>                                                     | 31 |
| 3.4.2        | <b>Cádmio</b>                                                     | 32 |
| 3.4.3        | <b>Zinco</b>                                                      | 32 |
| 3.5          | TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO                       | 33 |
| 3.6          | TÉCNICAS DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE METAIS PESADOS            | 34 |
| 3.7          | TÉCNICAS VOLTAMÉTRICAS                                            | 36 |
| 3.7.1        | <b>Voltametria de Onda Quadrada</b>                               | 39 |
| 3.7.2        | <b>Voltametria de Redissolução</b>                                | 41 |
| 3.8          | ELETRODOS DE FILME DE BISMUTO (EFBI) NA ANÁLISE DE METAIS PESADOS | 42 |
| <b>4</b>     | <b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>                                        | 45 |
| 4.1          | DESCRIÇÃO DO LOCAL E COLETA DA AMOSTRA DE LIXIVIADO               | 45 |
| 4.2          | EXPERIMENTOS DE PRECIPITAÇÃO E METAIS                             | 46 |
| 4.3          | METODOLOGIA ANALÍTICA                                             | 49 |
| <b>4.3.1</b> | <b>Determinação de metais</b>                                     | 49 |
| 4.3.1.1      | Limpeza das vidrarias e eletrodos                                 | 49 |
| 4.3.1.2      | Soluções                                                          | 50 |
| 4.3.1.3      | Método eletroanalítico                                            | 50 |
| 4.3.1.4      | Otimização das variáveis voltamétricas                            | 50 |
| <b>4.3.2</b> | <b>Caracterização físico-química</b>                              | 51 |
| 4.4          | ANÁLISE ESTATÍSTICA                                               | 52 |
| <b>4.4.1</b> | <b>Análise estatística do planejamento fatorial completo</b>      | 53 |
| <b>4.4.2</b> | <b>Verificação do modelo - probabilidade normal dos resíduos</b>  | 55 |
| <b>5</b>     | <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>                                     | 58 |

|         |                                                                                                                |    |
|---------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 5.1     | ANÁLISES ELETROANALÍTICAS.....                                                                                 | 58 |
| 5.1.1   | <b>Comportamento eletroquímico do <math>\text{Bi}^{3+}</math></b> .....                                        | 58 |
| 5.1.2   | <b>Otimização dos parâmetros</b> .....                                                                         | 60 |
| 5.1.2.1 | Frequência .....                                                                                               | 60 |
| 5.1.2.2 | Incremento de potencial (step) .....                                                                           | 61 |
| 5.1.2.3 | Amplitude de pulso .....                                                                                       | 62 |
| 5.1.2.4 | Concentração de $\text{Bi}^{3+}$ .....                                                                         | 64 |
| 5.1.2.5 | Tempo de deposição .....                                                                                       | 66 |
| 5.2     | CONSTRUÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO.....                                                                         | 67 |
| 5.3     | ANÁLISE DA EFICIÊNCIA DOS AGENTES DE PRECIPITAÇÃO NA<br>REMOÇÃO DE METAIS PESADOS EM SOLUÇÕES SINTÉTICAS ..... | 72 |
| 5.4     | AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA DO PROCESSO: PROBABILIDADE<br>NORMAL DOS RESÍDUOS.....                                   | 75 |
| 5.5     | QUANTIFICAÇÃO DOS METAIS .....                                                                                 | 77 |
| 5.6     | OUTROS PARÂMETROS DE CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA<br>DO LIXIVIADO .....                                       | 82 |
| 6       | <b>CONCLUSÕES E SUGESTÕES</b> .....                                                                            | 85 |
|         | <b>REFERÊNCIAS</b> .....                                                                                       | 87 |

## 1 INTRODUÇÃO

A gestão adequada de resíduos sólidos é um desafio ambiental fundamental para garantir a preservação da qualidade dos recursos hídricos e a minimização dos impactos ambientais negativos. Dentre as abordagens adotadas para a destinação final dos resíduos, o uso de aterros sanitários é ambientalmente a mais recomendada de acordo com a Política Nacional de Resíduos Sólidos, pois é a opção em que há impermeabilização do solo e, ao controlar o lixiviado, evita a contaminação de recursos hídricos. Dessa forma, são prevenidos riscos à saúde pública, garantindo a segurança e minimizando os impactos ambientais (Santos *et al.*, 2020).

Quando os resíduos sólidos são depositados em aterros sanitários, há a produção de um líquido formado pela decomposição de substâncias contidas nestes resíduos, apresentando cor escura, mau cheiro e elevada demanda bioquímica de oxigênio, este líquido é o resultado da infiltração da água da chuva através do material orgânico em decomposição e de produtos químicos provenientes dos próprios resíduos (Oliveira *et al.*, 2021). Como resultado, o volume de águas pluviais infiltradas emerge como fator decisivo na vazão de lixiviados do aterro, enquanto as propriedades físicas, químicas e microbiológicas são majoritariamente influenciadas pelas características dos resíduos depositados.

De acordo com Moschem e Gonçalves (2020), uma das principais preocupações relacionadas ao lixiviado de aterro sanitário é a presença de metais pesados como por exemplo, chumbo, cádmio e zinco, pois são metais tóxicos e mesmo em concentrações reduzidas podem apresentar uma ameaça para o meio ambiente, possibilitando o acúmulo nos organismos e aumentando a sua concentração ao longo da cadeia alimentar, podendo causar distúrbios nos processos metabólicos dos seres vivos. Os metais pesados podem afetar o funcionamento dos rins, fígado, sistema reprodutivo e sistema nervoso central.

Como também a análise dos parâmetros que estão relacionados diretamente aos impactos ambientais e à sustentabilidade dos recursos hídricos, são preocupações para o meio ambiente e à saúde humana quando liberadas no solo e nas águas subterrâneas sem o descarte final correto. Dentre os parâmetros mais relevantes para avaliar a contaminação da água, destacam-se

a demanda química de oxigênio, a absorbância, a toxicidade, a condutividade e o nitrogênio amoniacal total.

Diante disso, com finalidade de minimizar os efeitos e cumprir com as regulamentações ambientais, é essencial proceder o tratamento do lixiviado antes descartá-lo em corpos d'água para a preservação do meio ambiente e a proteção da saúde pública. Conforme Fujii *et al.* (2019), a utilização de métodos e tecnologias adequadas, juntamente com o apoio à pesquisa e inovação contínua, visam reduzir ou eliminar a presença desses metais no lixiviado, mitigando os riscos ambientais e protegendo os ecossistemas, contribuindo assim para a gestão eficaz deste desafio ambiental.

Em geral, os métodos de tratamento atualmente utilizados na remoção dos íons de metais pesados são: precipitação química, troca iônica, adsorção, filtração por membrana e tecnologias de tratamento eletroquímico. Dentre os métodos físico-químicos, um processo simples e de baixo custo que vem sendo utilizado é a precipitação química a partir do hidróxido de cálcio. Esse método tem demonstrado alta eficácia no tratamento de efluentes em aterros sanitários com concentrações elevadas de compostos orgânicos e metais pesados.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a eficiência da precipitação química para remoção de metais pesados (zinco, cádmio e chumbo) do lixiviado de aterro sanitário por precipitação química, utilizando como ferramenta a técnica analítica de voltametria de onda quadrada por redissolução anódica.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Quantificar a eficiência de remoção dos metais pesados utilizando os agentes de precipitação hidróxido de cálcio e carbonato de sódio, em diferentes condições operacionais;

Determinar a influência das variáveis como tempo de reação, agitação, pH e concentração dos agentes de precipitação na remoção de metais pesados do lixiviado;

Desenvolver e aplicar a técnica analítica de voltametria de onda quadrada por redissolução anódica para quantificação dos metais pesados;

Validar estatisticamente o uso da técnica de voltametria de onda quadrada por redissolução anódica, para quantificação de metais pesados.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 POLUIÇÃO AMBIENTAL

Segundo Santos *et al.* (2020), a Revolução Industrial resultou em um aumento significativo na produção de resíduos sólidos. Com o aumento da produção e do consumo, a quantidade de resíduos gerados cresceu exponencialmente e o solo acabou se tornando o principal local para o confinamento desses resíduos. Uma alternativa economicamente viável muitas vezes envolve a deposição de resíduos no solo, que, lamentavelmente quando conduzido de maneira imprópria, resultam em efeitos prejudiciais ao meio ambiente, tais como: contaminação do solo, águas subterrâneas, rios, lagos e/ou ar (Vieira *et al.*, 2020).

De acordo com o que está estabelecido através da Norma Brasileira Registrada (NBR, 2024) nº 10.004-1, de 27 de novembro de 2024, a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) fornece a seguinte definição para os resíduos sólidos:

Material, substância, objeto ou bem descartado, resultante de atividades humanas em sociedade, a cuja destinação final se procede, se propõe proceder ou se está obrigado a proceder, no estado sólido ou semissólido, bem como gases contidos em recipientes e líquidos cujas particularidades tomem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou em corpos d'água, ou que exijam, para isso, soluções técnica ou economicamente inviáveis em face da melhor tecnologia disponível. (ABNT, 2024, p.10).

Os critérios estabelecidos pela NBR nº 10.004, os resíduos sólidos podem ser categorizados quanto à periculosidade, sendo classificados como perigosos (resíduos classe 1) ou não perigosos (resíduos classe 2), e as características que conferem periculosidade ao resíduo são as seguintes: inflamabilidade, corrosividade, reatividade, patogenicidade e toxicidade.

A Política Nacional de Resíduos Sólidos (BRASIL, 2010) classifica os resíduos sólidos com base na sua origem (Quadro 1) e em relação ao grau de periculosidade (Quadro 2), conforme previsto no Artigo 13.

Quadro 1 - Classificação quanto à origem.

|   |                                                                                                                                                                                                         |
|---|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| a | resíduos domiciliares: os originários de atividades domésticas em residências urbanas;                                                                                                                  |
| b | resíduos de limpeza urbana: os originários da varrição, limpeza de logradouros e vias públicas e outros serviços de limpeza urbana;                                                                     |
| c | resíduos sólidos urbanos: os englobados nas alíneas “a” e “b”;                                                                                                                                          |
| d | resíduos de estabelecimentos comerciais e prestadores de serviços: os gerados nessas atividades, excetuados os referidos nas alíneas “b”, “e”, “g”, “h” e “j”;                                          |
| e | resíduos dos serviços públicos de saneamento básico: os gerados nessas atividades, excetuados os referidos na alínea “c”;                                                                               |
| f | resíduos industriais: os gerados nos processos produtivos e instalações industriais;                                                                                                                    |
| g | resíduos de serviços de saúde: os gerados nos serviços de saúde, conforme definido em regulamento ou em normas estabelecidas pelos órgãos do Sisnama e do SNVS;                                         |
| h | resíduos da construção civil: os gerados nas construções, reformas, reparos e demolições de obras de construção civil, incluídos os resultantes da preparação e escavação de terrenos para obras civis; |
| i | resíduos agrossilvopastoris: os gerados nas atividades agropecuárias e silviculturais, incluídos os relacionados a insumos utilizados nessas atividades;                                                |
| j | resíduos de serviços de transportes: os originários de portos, aeroportos, terminais alfandegários, rodoviários e ferroviários e passagens de fronteira;                                                |
| k | resíduos de mineração: os gerados na atividade de pesquisa, extração ou beneficiamento de minérios;                                                                                                     |

Política Nacional de Resíduos Sólidos – (BRASIL, 2010).

Quadro 2 - Classificação quanto à periculosidade.

|   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
|---|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| a | resíduos perigosos: aqueles que, em razão de suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade, patogenicidade, carcinogenicidade, teratogenicidade e mutagenicidade, apresentam significativo risco à saúde pública ou à qualidade ambiental, de acordo com lei, regulamento ou norma técnica; |
| b | resíduos não perigosos: aqueles não enquadrados na alínea “a”.                                                                                                                                                                                                                                                                |

Política Nacional de Resíduos Sólidos – (BRASIL, 2010).

Conforme Almeida *et al.* (2022), no aterro sanitário ocorre a produção de chorume ou lixiviado, resultante da deterioração dos resíduos submetidos aos processos físicos, químicos e biológicos, bem como da infiltração da água da chuva. Nascentes *et al.* (2020) destacam, no entanto, que a legislação ambiental exige que o lixiviado proveniente de aterros sanitários, seja devidamente tratado antes de ser descartado no meio ambiente. Esse tratamento pode ser realizado utilizando métodos biológicos e/ou físico-químicos, no próprio local do aterro sanitário ou em instalações especializadas fora do aterro sanitário, como estações de tratamento de esgoto.

De acordo com a restrição de descarte de efluentes no meio ambiente nos últimos anos, principalmente de acordo com as diretrizes da Resolução 430/2011 Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA, observa-se uma preocupação do impacto da contaminação ambiental. Neste sentido, houve um aumento nos estudos relacionados a essa problemática (Limaverde Filho; Silva, 2019). Por exemplo, Paixão Filho (2017) estudou as alterações das características químicas do lixiviado de uma célula experimental em diferentes fases de biodegradação dos resíduos aterrados. Rocha (2016) avaliou o nível de contaminação pelos metais cádmio, chumbo e mercúrio no solo do lixão desativado de Buriticupu – MA. Modesto (2021) determinou as características do lixiviado de diferentes aterros sanitários e alternativas de tratamento biológico.

Segundo Ballão (2022), a gestão eficaz do descarte do lixiviado proveniente dos aterros sanitários, tem uma importância significativa para garantir a preservação das condições ambientais. Devido às diferentes propriedades físico-químicas do lixiviado, é necessário a realização de metodologias para garantir que o efluente tratado esteja em conformidade com



os padrões de descarte estabelecidos pela legislação. A decisão sobre a abordagem no gerenciamento dos resíduos é fundamental para avaliar o nível de ameaça que eles representam ao meio ambiente (Oliveira *et al.*, 2021).

De modo geral, conforme Santos *et al.* (2020), até a gestão de resíduos sólidos não exigia a deposição adequada nos aterros sanitários, resultando no acúmulo desses resíduos em lixões. Além disso, no início do século XX, muitos países direcionaram seus esforços prioritariamente para a sustentabilidade, considerando apenas os requisitos mínimos de processo em relação à proteção da saúde pública e dos compartimentos ambientais, como o ar, a água e o solo. A existência de compostos tóxicos nos líquidos percolados através de aterros sanitários pode liberar espécies químicas nocivas ao meio ambiente. Desta forma, estes compostos impedem a descarga direta destes líquidos em corpos d'água, tanto por questões legais quanto ambientais (Oliveira *et al.*, 2021).

### 3.2 LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO

O descarte em aterros sanitários é uma forma eficiente de disposição de resíduos sólidos, projetada para minimizar os impactos ambientais e de saúde pública associados ao descarte inadequado de lixo. Nesse sistema, os resíduos são dispostos em uma área especialmente projetada (Matias; Motta Sobrinho, 2020). Uma das principais vantagens dos aterros sanitários é a sua capacidade de controlar e gerenciar os resíduos sólidos de forma mais eficaz. As disposições em termos de compactação regular dos resíduos ajudam a maximizar a capacidade de armazenamento do aterro ao mesmo tempo em que minimizam os riscos de resíduos ambientais (Borba *et al.*, 2018).

De acordo com Fujii *et al.* (2019), o lixiviado de aterro sanitário é um líquido complexo que resulta da decomposição dos resíduos depositados nos aterros sanitários. O lixiviado possui uma grande capacidade poluidora e, o seu tratamento, representa um desafio ambiental devido à composição química e o seu potencial de contaminação do solo e da água. Esse resíduo está relacionado com o tipo de resíduo sólido depositado, idade do aterro, grau de compactação, condições climáticas locais, dentre outros fatores. Geralmente, apresentam substâncias orgânicas podendo ser biodegradáveis ou refratárias, bem como amônia, metais pesados, compostos orgânicos clorados e sais inorgânicos.

O lixiviado é caracterizado como uma solução aquosa com quatro grupos de poluentes: (i) material orgânico dissolvido (ácidos graxos voláteis e compostos orgânicos mais refratários como ácidos húmicos e fúlvicos); (ii) macro componentes inorgânicos tais como:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ; (iii) metais pesados tais como:  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ; e (iv) compostos orgânicos xenobióticos, tais como: hidrocarbonetos aromáticos, fenóis, pesticidas, entre outros (Telles, 2010). Além disso, o contato direto ou a inalação de vapores do lixiviado pode causar uma série de problemas de saúde, como infecções na pele, nos olhos e nas vias respiratórias (Nagashima *et al.*, 2009).

A eutrofização é um dos principais impactos resultantes da liberação de lixiviado nos corpos d'água, devido à redução dos níveis de oxigênio dissolvido e à elevada concentração de amônia. Na Tabela 1, é possível observar os resultados do estudo de Souto (2009), que apresenta as faixas de concentração de diferentes compostos químicos dos lixiviados provenientes de aterros brasileiros.

Tabela 1 - Características dos lixiviados de aterros brasileiros.

| Variável                          | Mínimo | Máximo | Média  |
|-----------------------------------|--------|--------|--------|
| pH                                | 5,9    | 8,7    | 7,3    |
| DQO (mg.L <sup>-1</sup> )         | 966    | 28.000 | 14.483 |
| N-amoniacal (mg.L <sup>-1</sup> ) | 0,0    | 5,5    | 2,75   |
| Cádmio (mg.L <sup>-1</sup> )      | 0,0    | 3,9    | 1,95   |
| Chumbo (mg.L <sup>-1</sup> )      | 0,0    | 2,3    | 1,15   |
| Zinco (mg.L <sup>-1</sup> )       | 0,1    | 35,6   | 17,85  |

Adaptado de Souto (2009).

De acordo com Nascimento *et al.* (2014), os metais pesados, quando liberados no meio ambiente, ocasionam danos aos sistemas biológicos, uma vez que se acumulam nos organismos. Nesse sentido, há necessidade em manter um monitoramento constante objetivando avaliar a caracterização dos lixiviados, como medida essencial para a preservação dos ecossistemas terrestres e aquáticos.

A presença de metais pesados nos lixiviados de aterro sanitário representa uma preocupação adicional, pois essas substâncias são persistentes

no meio ambiente e podem se acumular na cadeia alimentar, causando danos aos organismos que as absorvem, mesmo apresentando baixas concentrações, apresentam alta toxicidade.

Os processos de atenuação de metais pesados em aterros sanitários são estratégias naturais que ocorrem ao longo do tempo para reduzir as concentrações desses elementos nos resíduos depositados, minimizando assim os impactos ambientais. Esses mecanismos são cruciais para evitar a contaminação dos recursos hídricos e garantir a segurança ambiental a longo prazo. Um dos principais processos envolvidos é a sorção, onde os metais pesados se ligam às partículas do solo e à matéria orgânica presente nos resíduos. Simultaneamente, ocorre a precipitação, levando à formação de formas sólidas insolúveis dos metais, muitas vezes em interação com outros compostos presentes nos resíduos, reduzindo sua mobilidade (Kjeldsen *et al.*, 2002).

A capacidade de absorção do solo também desempenha um papel significativo, especialmente em condições de pH neutro a alto encontradas nos lixiviados metanogênicos. Os solos presentes nos resíduos têm a capacidade de absorver metais pesados, ajudando a diminuir suas concentrações nos lixiviados. A formação de sulfetos é outra estratégia, resultante da redução do sulfato durante a decomposição dos resíduos em aterros sanitários. A formação de compostos insolúveis, com sulfetos ou carbonatos, tem papel fundamental na redução da concentração dos metais pesados disponíveis no lixiviado.

Os hidróxidos, por exemplo, se formam em condições de pH neutro ou superiores, comuns nos lixiviados metanogênicos. É vital compreender que a eficácia desses processos de precipitação pode variar dependendo das características específicas dos resíduos, como sua composição química, pH, presença de microrganismos e condições ambientais. A compreensão desses mecanismos é essencial para o gerenciamento adequado de aterros sanitários e a prevenção da contaminação ambiental por metais pesados.

No tratamento dos lixiviados, geralmente associa-se os processos biológicos com os físico-químicos, com o objetivo de realizar o tratamento adequado para o descarte na natureza. Segundo Castilhos Jr *et al.* (2003), é necessário caracterizar quimicamente o lixiviado para determinar as técnicas e processos a serem utilizados para a disposição final, como por exemplo: poder calorífico, pH, composição química (nitrogênio, fósforo, potássio, enxofre,

carbono e presença de metais pesados), relação teor de carbono/nitrogênio, sólidos totais fixos, sólidos voláteis e teor de umidade.

A técnica de tratamento empregada nos aterros sanitários permite a captura e o tratamento do gás gerado pela emissão dos resíduos, minimizando sua liberação na atmosfera. Diversas técnicas são utilizadas no tratamento de lixiviado, incluindo a reintrodução do líquido no aterro, processos biológicos, coagulação e floculação, filtração por membranas, adsorção, precipitação química e processos de oxidação. A seleção da técnica mais adequada depende das propriedades específicas do lixiviado e pode influenciar na eficácia do tratamento (Matias; Motta Sobrinho, 2020; Limaverde Filho; Silva, 2019). Embora o aterro sanitário seja reconhecido como um método ecologicamente adequado para o descarte final dos resíduos sólidos, mesmo com critérios rigorosos de implementação, ainda existe a possibilidade de contaminação devido à possível perda de eficácia ou falha no tratamento (Matias; Motta Sobrinho, 2020).

### 3.3 PARÂMETROS UTILIZADOS PARA CARACTERIZAÇÃO DOS LIXIVIADOS

A qualidade da água é uma preocupação ambiental para a preservação dos ecossistemas aquáticos e a garantia da saúde pública. Dentre os parâmetros mais relevantes para avaliar a contaminação da água, destacam-se a demanda química de oxigênio (DQO), a toxicidade, a condutividade e o nitrogênio amoniacal total. Essas variáveis estão diretamente relacionadas aos impactos ambientais e à sustentabilidade dos recursos hídricos (Rodrigues, 2007; Silva, 2017).

Segundo Moravia (2010), a DQO é uma importante medida utilizada para avaliar a concentração de matéria orgânica presente em amostra de água e efluentes industriais. Ela indica a quantidade de oxigênio necessária para oxidar os compostos presentes, por meio de reações químicas. Valores elevados de DQO indicam uma maior quantidade de matéria orgânica presente na água, o que pode ser resultado de esgoto não tratado, resíduos industriais ou efluentes agrícolas.

Para lidar com a toxicidade do lixiviado de aterro sanitário é essencial implementar sistemas eficientes de coleta e tratamento desse efluente. A utilização de sistemas de impermeabilização dos aterros, a construção de sistemas de drenagem e a instalação de estações de tratamento de lixiviado são

medidas importantes para minimizar os impactos ambientais e proteger a saúde pública (Nagashima *et al.*, 2009). Além disso, é fundamental promover a redução na geração de resíduos e o incentivo à reciclagem e reutilização, a fim de diminuir a quantidade de resíduos depositados e, conseqüentemente, a produção de lixiviados (Paixão Filho, 2017).

A condutividade elétrica é uma propriedade física da água que mede sua capacidade de condução elétrica. Esse parâmetro é determinado pela quantidade de íons na água, tais como sais minerais e outros compostos iônicos. Quanto maior a quantidade de íons presentes, maior será a condutividade da água (Silva, 2017).

Para Gomes *et al.* (2018), o a concentração de nitrogênio amoniacal em lixiviados de aterro sanitário provém principalmente da decomposição anaeróbica de matéria orgânica presente nos resíduos. Micro-organismos no aterro degradam a matéria orgânica, produzindo amônia ( $\text{NH}_3$ ) como um subproduto.

De acordo com Shetty e Goyal (2022), a análise do Carbono Orgânico Total (COT) permite determinar a quantidade total de carbono contido em uma amostra de material orgânico, tais como solo, sedimentos ou água. Neste sentido, este parâmetro é utilizado para monitorar a presença de contaminantes orgânicos nocivos ao meio ambiente. Além disso, ao contrário de métodos como Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) e Demanda Química de Oxigênio (DQO), o COT é independente do estado de oxidação da matéria orgânica e não é afetado pela presença de outros elementos ligados à estrutura orgânica, como nitrogênio e hidrogênio, nem por espécies inorgânicas, como  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ , sulfeto e cloreto. Isso evita que esses compostos interfiram nas análises, contribuindo assim uma maior confiabilidade nos resultados (Moravia, 2010).

A gestão adequada dos lixiviados de aterros sanitários é essencial para minimizar os efeitos negativos dos poluentes presentes nesses efluentes. Sistemas de tratamento de lixiviados são projetados para remover e reduzir a concentração de compostos tóxicos e materiais orgânicos, incluindo a amônia, antes de serem descartados no ambiente. Em suma, a demanda química de oxigênio, a absorvância, a toxicidade, a condutividade, o carbono orgânico total e o nitrogênio amoniacal, são essenciais para a avaliação da qualidade do efluente e identificação de possíveis fontes de contaminação (Paixão Filho, 2017).

### 3.4 METAIS PESADOS

O termo “metais pesados” é utilizado para classificar elementos químicos metálicos ou semimetálicos que possuem alta massa atômica, particularmente aqueles metais de transição que são tóxicos e não podem ser processados por organismos vivos, como chumbo, mercúrio e cádmio (Duffus, 2002). Segundo Ribeiro *et al.* (2018), esses elementos se acumulam naturalmente na crosta terrestre e suas concentrações variam de acordo com o local de origem e seu histórico de formação. Uma grande proporção desses metais possui um amplo uso tecnológico e industrial levando a sua extração e utilização crescente com o passar dos anos. Conforme observado por Cagni *et al.* (2022), esse fenômeno, consequentemente, gera um aumento da concentração de resíduos metálicos na natureza de forma antropogênica por meio de construções urbanas, uso de pesticidas em plantas, derramamento de esgotos, entre outros. De acordo com Moschem e Gonçalves (2020), as espécies metálicas liberadas e maneira irregular no meio ambiente tendem a persistir indefinitivamente, se acumulando em organismos através da cadeia alimentar e eventualmente causando sérios danos a natureza e nos humanos.

Nos estudos ambientais e biológicos, os metais pesados são caracterizados como essenciais (sendo que a toxicidade depende da concentração da substância), xenobióticos ou tóxicos. Essa categorização é essencial para compreender como esses elementos interagem nos ecossistemas e influenciam a saúde dos organismos, sendo crucial considerar não apenas a presença dos metais, mas também a quantidade em que estão presentes para determinar seu impacto potencial (Hu, 2002). Em baixas concentrações, desempenham funções fundamentais para o funcionamento do organismo. No entanto, quando presentes em concentrações elevadas, podem tornar-se prejudiciais à saúde. Além disso, os metais essenciais, como o zinco, por exemplo, também podem ser considerados tóxicos em altas concentrações (Dobke *et al.*, 2020).

Os metais essenciais para a atividade essencial celular, tais como o ferro ( $\text{Fe}^{2+}$ ), cobre ( $\text{Cu}^{2+}$ ), magnésio ( $\text{Mg}^{2+}$ ), zinco ( $\text{Zn}^{2+}$ ) e manganês ( $\text{Mn}^{2+}$ ), são fundamentais para a plena atividade das diferentes enzimas dos ciclos bioquímicos. Os metais xenobióticos, não participam de nenhuma atividade essencial do indivíduo e são considerados um corpo estranho ao organismo.

Muitos metais xenobióticos são considerados metais tóxicos, onde mesmo em baixas concentrações no organismo podem ser fatais (Mohan; Nithila; Reddy, 1996).

A Agência de Registro de Substâncias Tóxicas e Doenças (*Agency for Toxic Substance and Disease Registry*; ATSDR, 2022), é uma instituição internacional que registra e classifica níveis de perigo e toxicidade de resíduos comumente encontrados no meio ambiente. Segundo esta agência, os metais pesados tais como arsênio ( $\text{As}^{2+}$ ), chumbo ( $\text{Pb}^{2+}$ ), mercúrio ( $\text{Hg}^{2+}$ ) e cádmio ( $\text{Cd}^{2+}$ ) pertencem às 10 substâncias mais tóxicas ao ser humano (posição no ranque: 1, 2, 3 e 7 respectivamente).

#### 3.4.1 Chumbo

O chumbo tem sido utilizado durante séculos por diferentes segmentos industriais. Com o passar do tempo, principalmente no século XX, ocorreu um crescimento significativo da utilização deste metal fazendo com que seu uso se distribuisse mundialmente. Como consequência ocorreu o aumento de seus resíduos encontrados no meio ambiente, seja na forma metálica, íons inorgânicos ou sais (Morais; Costa e Pereira, 2012). Além disso, o chumbo não possui nenhuma função essencial no corpo humano e, em altas concentrações, pode ocasionar danos permanentes ao sistema nervoso central, cérebro e rins, podendo chegar a ser fatal (Moschem; Gonçalves, 2020).

Esse metal acumula-se no corpo humano, podendo ser depositado nos tecidos e nos ossos, sendo absorvido através da ingestão de alimentos contaminados (contaminação direta ou indireta causada pela absorção do metal por vegetais através do solo), pelo ar (poeira contaminada pelo metal) e pela água contaminada com resíduos de diversas possíveis fontes (Morais; Costa e Pereira, 2012 e Salem; Eweida e Farag, 2000).

De acordo com o que está estabelecido na Resolução 430/2011 Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA, a concentração limite de chumbo presente em um efluente, para seu lançamento em corpos hídricos, é de  $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ .

### 3.4.2 Cádmio

O uso do cádmio em ligas metálicas, baterias de níquel-cádmio, pigmentos nas tintas, plásticos, dentre outros, fez com que aumentasse a sua disponibilidade no meio ambiente, devido aos resíduos gerados, caracterizando este metal como um contaminante. Uma das principais exposições ao cádmio por seres humanos ocorre através do tabaco, onde a ingestão semanal tolerável provisória é de  $0,007 \text{ mg.Kg}^{-1}$  (Hu, 2002; Moraes; Costa e Pereira, 2012).

O cádmio, assim como o chumbo, não possui nenhuma função essencial conhecida para seres humanos. Além disso, o corpo humano não é capaz de eliminar o cádmio do organismo. Em doses pequenas, pode produzir tosse, dores de cabeça e vômitos. Em doses maiores o metal pode se acumular no fígado e nos rins, podendo ainda substituir átomos de cálcio nos ossos, ocasionando enfraquecimento dos ossos e falha nos rins e fígado. No caso de inalação do metal, ocorre a acumulação nos pulmões podendo causar doenças pulmonares crônicas (Benoff; Jacob e Hurley, 2000; Salem; Eweida e Farag, 2000).

De acordo com o que está estabelecido na Resolução 430/2011 Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA, a concentração máxima de cádmio presente em um efluente, para seu lançamento em corpos hídricos, é de  $0,2 \text{ mg.L}^{-1}$ .

### 3.4.3 Zinco

O zinco é um dos metais pesados essenciais para os seres vivos. Está presente na composição de grande parte das proteínas, sendo indispensável nos processos de metabolismo dos ácidos nucleicos, atividade enzimática e no crescimento, divisão e funcionamento celular. O corpo humano possui cerca de 2,0 - 3,0 g do metal e, em sua maioria, está presente nos músculos e nos ossos (Plum; Rink e Haase, 2010). Por ser essencial ao corpo humano e desempenhar diversas funcionalidades, sua deficiência pode ocasionar severos problemas no organismo como lesões na pele, diminuição da eficiência de cicatrização, distúrbios neurossensoriais e infertilidade. Sendo assim, uma ingestão diária recomendada varia de 5 a 11 mg dependendo da idade e sexo da pessoa (Plum; Rink e Haase, 2010).



Por outro lado, a alta concentração de zinco no organismo faz com que o metal se torne tóxico, ocasionando náusea, vômitos, letargia, dores epigástricas e anemia. Devido a interação do zinco com o cobre, mesmo em baixas concentrações é observado sintomas derivados da deficiência de cobre no organismo, tais como a diminuição da produção de lipoproteínas (HDL e LDL) e o enfraquecimento do sistema imunológico (Fu; Wang, 2011). A exposição ao zinco pode ser realizada por inalação através de fumaças contendo o metal, como por exemplo, nos processos industriais. Pode ser absorvido pela pele através do contato com o zinco metálico ou o sal do metal. Não há registro de intoxicação grave ocasionado pela ingestão ou absorção de zinco (Plum; Rink e Haase, 2010).

De acordo com o que está estabelecido na Resolução 430/2011 Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA, a concentração máxima de zinco em um efluente, para seu lançamento em corpos hídricos, é de 5,0 mg.L<sup>-1</sup>.

### 3.5 TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO

A gestão responsável de resíduos sólidos inclui não apenas a deposição adequada em aterros sanitários, mas também o efetivo tratamento do lixiviado gerado durante o processo de decomposição dos resíduos orgânicos. Uma abordagem que tem se mostrado eficaz nesse contexto é o tratamento por precipitação química (Ballão, 2022).

Segundo Chen *et al.* (2009) O processo de precipitação química envolve a adição controlada de reagentes químicos ao lixiviado. Esses reagentes desencadeiam reações químicas que resultam na formação de precipitados, compostos sólidos insolúveis, permitindo sua remoção eficiente por métodos físicos, como sedimentação ou filtração.

Os íons metálicos, como zinco, cádmio e chumbo, frequentemente encontrados no lixiviado, são particularmente suscetíveis à remoção por precipitação química. Conforme Castilhos Jr *et al.* (2003) ao ajustar cuidadosamente os parâmetros do processo, como pH e concentração dos reagentes, é possível otimizar a eficácia do tratamento, garantindo assim uma redução significativa desses poluentes.

O tratamento de lixiviado em aterros sanitários por precipitação química representa uma abordagem eficaz e sustentável para mitigar os impactos ambientais associados à disposição de resíduos sólidos (Oliveira *et al.*, 2021).

### 3.6 TÉCNICAS DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE METAIS PESADOS

Devido à periculosidade relacionada à quantidade de metais pesados encontrados em determinadas fontes, torna-se necessário e de grande importância o desenvolvimento de métodos analíticos com o intuito de determinar e quantificar a concentração dessas espécies. No Quadro 3 são apresentadas algumas das principais técnicas utilizadas para a quantificação de metais pesados (Draghici *et al.*, 2010; Moraes; Costa e Pereira, 2012).

Quadro 3 - Métodos utilizados para a determinação de metais pesados.

| <b>Técnica</b>                                                     | <b>Tipo de análise</b>                                                   |
|--------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| Espectrometria de Absorção Atômica (EAA)                           | Análise de elemento único;<br>Análise de multi-elemento (2-6 elementos). |
| Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) | Análise simultânea de multi-elementos.                                   |
| Fluorescência de Raios X (FRX)                                     | Análise simultânea de grande número de elementos.                        |
| Métodos Eletroquímicos                                             | Análise simultânea e consecutiva de elementos e moléculas eletroativas.  |

Draghici *et al.* (2010).

A EAA é uma técnica analítica utilizada para determinar a concentração de elementos metálicos em soluções líquidas, sólidos dissolvidos ou gases (Kich; Böckel, 2017), sendo utilizada na detecção e quantificação de metais e elementos traço em amostras, como água, alimentos, produtos farmacêuticos, materiais ambientais e produtos químicos industriais (Assubaie, 2015). Conforme Kich; Böckel (2017), o detector mede a quantidade de luz transmitida pela amostra após a interação com os átomos ou íons, a diferença entre a intensidade da luz incidente e a intensidade da luz transmitida é usada para calcular a absorbância da amostra. Essa técnica é altamente seletiva e sensível,

permitindo a análise de elementos em concentrações extremamente baixas. Além disso, é uma técnica de análise quantitativa precisa e amplamente utilizada em laboratórios de química analítica e em áreas como química ambiental, análise de alimentos, geologia, metalurgia, entre outras (Assubaie, 2015).

No ICP-MS, a solução da amostra é convertida em um aerossol por meio de nebulizador pneumático, onde gotas com o diâmetro maior que 10  $\mu\text{m}$  resultantes do processo são removidas do sistema por uma câmara de pulverização. O aerossol é varrido por uma corrente de argônio até uma chama elétrica a uma temperatura de aproximadamente 7500 K, onde todo o material é dessolvatado e em sequência excitado e ionizado. Os íons positivos são separados por um setor magnético e transportados a um espectrômetro de massas onde os íons são detectados e a análise ocorre. O ICP atinge temperaturas altas o suficiente para ionizar até mesmo amostras sólidas, porém não é possível a especiação da amostra pelo fato de todas as moléculas introduzidas no equipamento serem dissociadas em átomos, sendo necessária a separação das espécies antes da análise (Moraes; Costa e Pereira, 2012; Vanhaecke; Köllensperger, 2003).

A FRX é uma das mais antigas técnicas nucleares e consiste na aplicação de uma radiação eletromagnética na amostra com energia suficiente para remover elétrons de orbitais interiores. A radiação X liberada pela amostra é característica para cada elemento, permitindo a determinação das amostras com uma boa seletividade. No entanto a radiação possui uma baixa energia, podendo ser absorvida pela matriz da amostra, por isso a técnica deve ser aplicada a amostras homogêneas e com baixa área superficial para evitar erros nas análises (Biziuk, 2007).

Por sua vez, as técnicas eletroanalíticas se apresentam como um outro método de análise de metais pesados. Esse tipo de análise tem como base as reações de oxidação e redução dos analitos podendo ser estabelecidas relações diretas entre a concentração do analito e com alguma propriedade elétrica, tais como corrente, potencial, condutividade, resistência ou carga (Souza; Machado e Avaca, 2003). Entre suas vantagens em relação às outras técnicas de quantificação de metais estão o curto tempo de análise, o custo relativamente baixo de instrumentação e materiais utilizados, alta sensibilidade e seletividade. Essas técnicas possibilitam a quantificação de múltiplos analitos em uma mesma análise com um limite de detecção na ordem de  $10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$  dependendo da

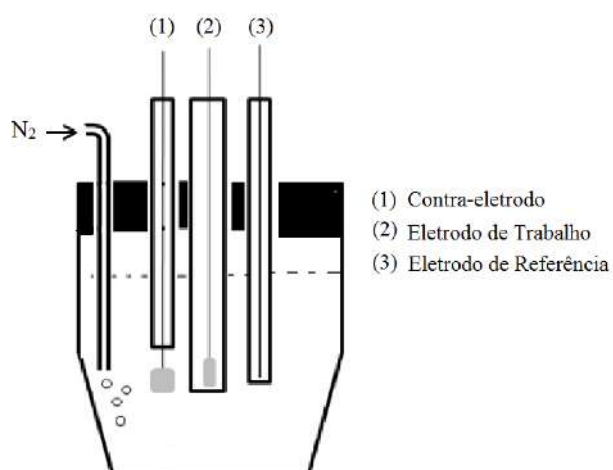
técnica utilizada. Devido a essas vantagens, cada vez mais estudos são realizados com o intuito de desenvolver metodologias ainda mais sensíveis às espécies em estudo podendo ser comparadas a técnicas tradicionais de análise como as citadas anteriormente (Dobke *et al.*, 2020).

### 3.7 TÉCNICAS VOLTAMÉTRICAS

As técnicas voltamétricas consistem na medida da corrente de um processo redox que ocorre na superfície de um eletrodo de trabalho, em uma célula eletroquímica sob condições controladas em função do potencial aplicado na solução (Skoog *et al.*, 2015). O gráfico resultante da corrente em função do potencial é chamado de voltamograma. A primeira técnica voltamétrica foi desenvolvida em 1922 por Jaroslav Heyrovsky, que desenvolveu um método utilizando um eletrodo gotejante de mercúrio denominado polarografia, termo utilizado para técnicas voltamétricas com esse tipo de eletrodo de trabalho (Pacheco *et al.*, 2013).

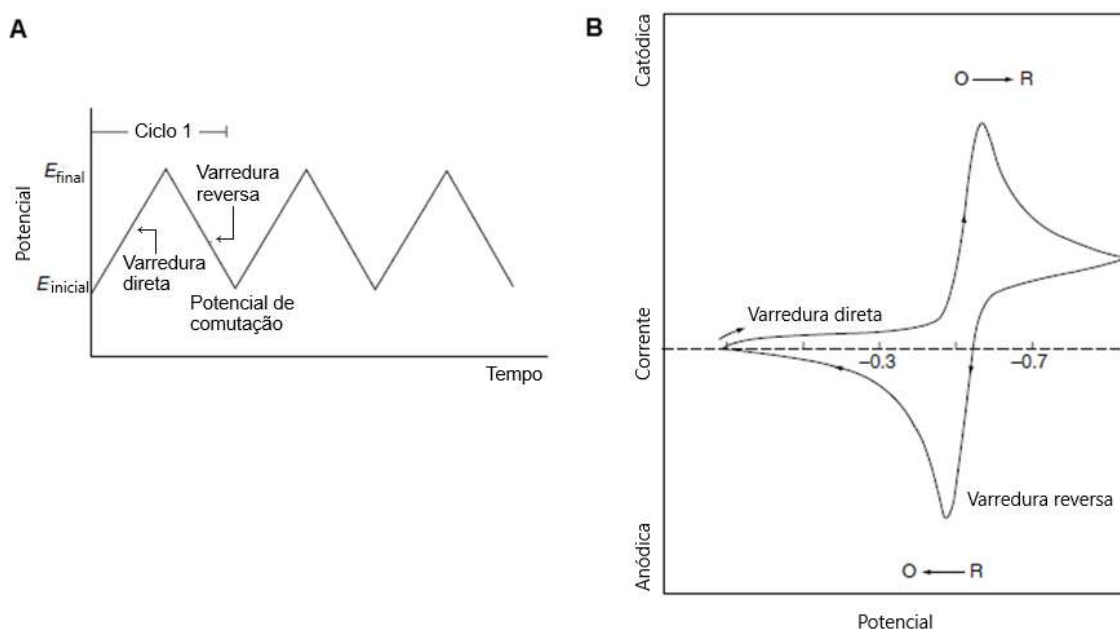
As técnicas voltamétricas são realizadas em uma célula eletroquímica, composta por 3 eletrodos e uma solução eletrolítica onde é adicionada a amostra (Figura 1). O potencial é aplicado no eletrodo de trabalho, onde ocorrem as interações com a solução e, conseqüentemente, com o analito. A corrente gerada pela aplicação do potencial é passada entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo (eletrodo inerte). Um terceiro eletrodo, chamado de eletrodo de referência, possui um potencial interno padrão e constante, tendo a função de medir e regular o potencial aplicado no sistema. A superfície dos eletrodos é imersa em um eletrólito-suporte, responsável por estabelecer o contato elétrico entre eles (Pacheco *et al.*, 2013).

Figura 1 - Esquema representativo de uma célula eletroquímica (Cardoso; Mainier; Itabirano, 2014).



O método voltamétrico a ser utilizado depende de como o potencial deve ser aplicado em relação ao tempo, resultando em comportamentos diferentes da corrente de resposta. Na voltametria cíclica o potencial é variado linearmente com o tempo no sentido anódico e catódico, na forma de um triângulo, formando um ciclo que pode ser repetido quantas vezes forem necessárias em uma mesma análise (Figura 2A). No potencial onde ocorre uma reação de oxidação no sentido anódico ou de redução no sentido catódico, é obtido como resultante um pico de corrente no voltamograma, que é proporcional a concentração do analito (Figura 2B) (Wang, 2006).

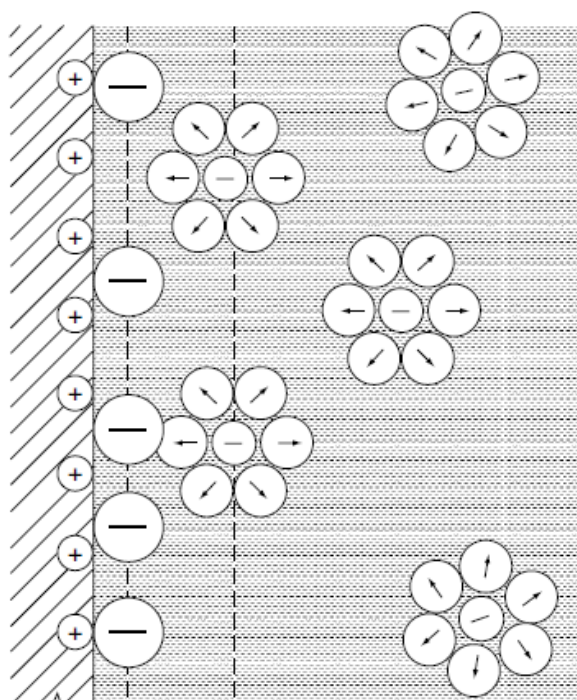
Figura 2 - Esquema representativo do comportamento do potencial em relação ao tempo (A) e da corrente em relação ao potencial (B) na voltametria cíclica (Wang, 2006).



A variação do potencial de forma linear, como ocorre na voltametria cíclica, gera uma polarização na superfície do eletrodo. Esse fenômeno faz com que os íons de carga oposta presentes na solução se aproximem da interface eletrodo-solução formando uma estrutura semelhante a um capacitor de placas paralelas, que é formada por uma dupla camada contendo íons livres na primeira camada e íons solvatados na segunda um pouco mais distante devido ao raio do sistema íon-solvente (Figura 3) (Wang, 2006).

Essa interação faz com que haja um outro tipo de corrente sem relação com o processo redox que também é medida pelo equipamento, essa corrente é chamada de corrente capacitiva, sendo considerada como um ruído da análise. Devido à essa interferência, a voltametria cíclica dificilmente é utilizada para análises quantitativas, sendo mais utilizada em análises qualitativas (Souza; Machado e Avaca, 2003).

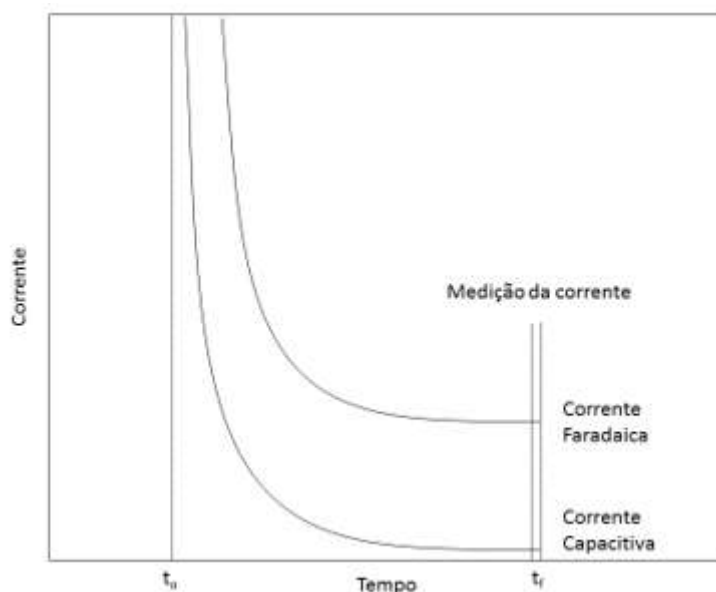
Figura 3 - Esquema representativo da dupla camada formada durante a polarização da superfície do eletrodo (Wang, 2006).



Como uma forma de diminuir essa interferência e alcançar menores limites de detecção, foram desenvolvidos os métodos voltamétricos de pulso, onde o potencial é aplicado de forma pulsada e mantido constante por um curto período. A corrente capacitiva, assim como a corrente faradáica, decaem com o tempo. Entretanto, a corrente capacitiva varia de forma inversamente proporcional

à exponencial do tempo, decaindo mais rapidamente que a faradáica (Figura 4). Utilizando esse princípio, as técnicas de pulso utilizam pulsos de potencial para realizar uma varredura anódica ou catódica de forma a conseguir uma menor interferência da corrente capacitiva e medir majoritariamente a resposta faradáica (Souza; Machado e Avaca, 2003; Wang, 2006).

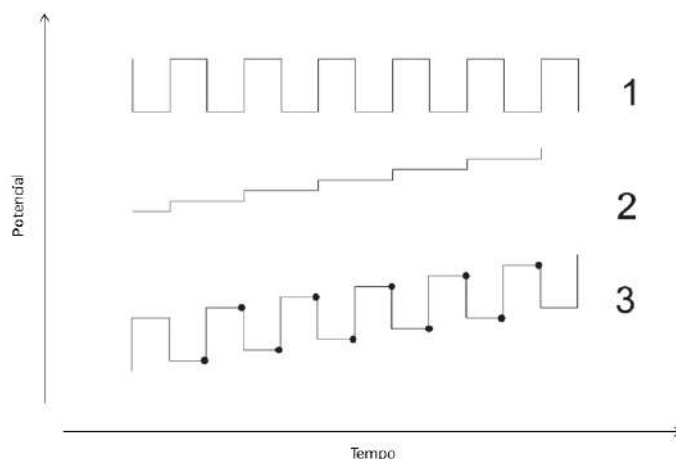
Figura 4 - Comportamento das correntes faradáica e capacitiva em relação ao tempo em um pulso de potencial (Souza; Machado e Avaca, 2003).



### 3.7.1 Voltametria de Onda Quadrada

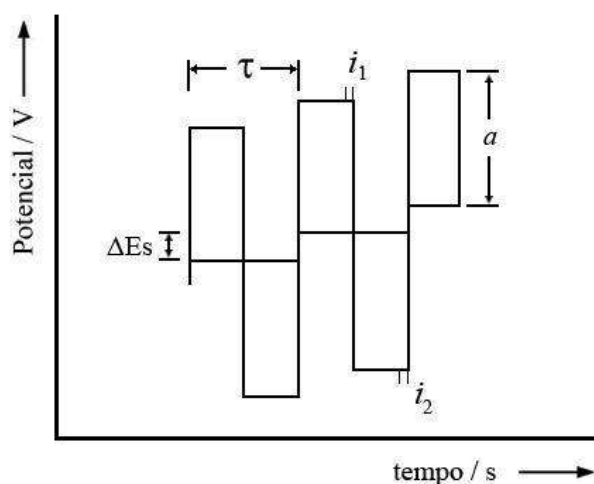
De acordo com Souza; Machado e Avaca (2003), a voltametria de onda quadrada é uma técnica de pulso que consiste na variação do potencial aplicado na forma de uma onda quadrada aliada a uma rampa de potencial no formato de escada (Figura 5), gerando um pico simétrico que pode ser utilizado para determinações analíticas com uma alta sensibilidade e um limite de detecção em torno de 1000 vezes menor que o da voltametria cíclica, desenvolvida por Ramaley e Krause em 1969. Desta forma, Wang (2006) assegura ser uma das técnicas mais rápidas de análise voltamétrica, sendo possível obter um voltamograma em menos de 1 minuto.

Figura 5 - Comportamento da variação do potencial em relação ao tempo da onda quadrada (1), da rampa de potencial em forma de escada (2) e da união das duas variações (3) (Souza; Machado e Avaca, 2003).



Nessa técnica, conforme Figura 6, a corrente é medida no início ( $i_1$ ) e no final do pulso ( $i_2$ ), sendo a corrente resultante obtida pela subtração das correntes direta e inversa, seja em um sentido anódico ou catódico, gerando um pico maior quando comparado com outras técnicas de pulso (Pacheco *et al.*, 2013). A varredura de potencial possui 3 parâmetros principais que influenciam na resposta de corrente do voltamograma: a frequência ( $\tau$ ), que influencia no período da onda e, conseqüentemente, na velocidade de varredura; o “step” ( $\Delta E_s$ ), que influencia na magnitude do potencial que é variado ao final de cada onda quadrada; e a amplitude ( $A$ ) que influencia na magnitude do potencial do pulso direto e inverso.

Figura 6 - Parâmetros envolvidos na voltametria de onda quadrada, onde  $\tau$  = Frequência,  $\Delta E_s$  = Step e  $A$  = Amplitude (Lima, 2012).



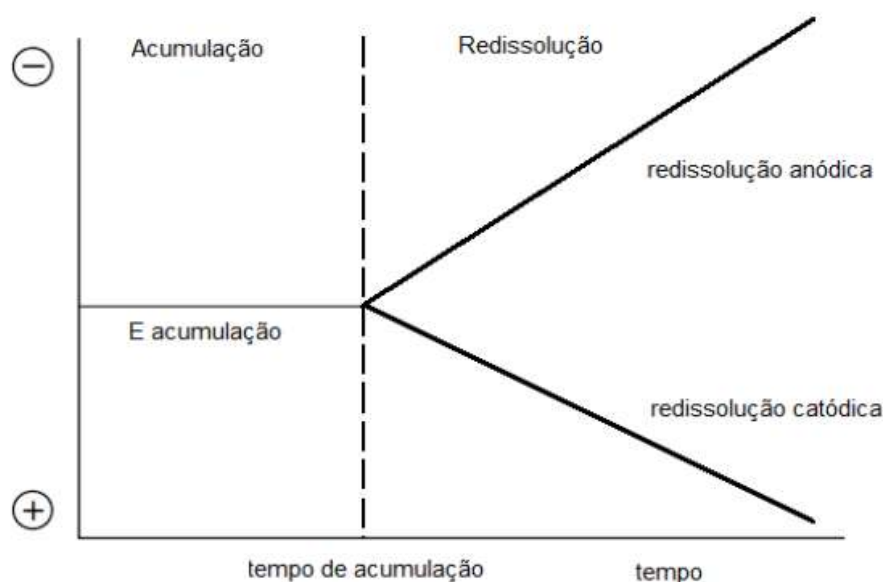


### 3.7.2 Voltametria de Redissolução

As análises por redissolução é composta essencialmente por duas etapas (Figura 7), uma primeira de pré-concentração, que consiste na deposição eletroquímica do analito na superfície do eletrodo, realizada pela aplicação de um potencial controlado por um determinado tempo e com condições hidrodinâmicas (transporte de massa) controlados (Pacheco *et al.*, 2013). Uma segunda etapa, ocorre a redissolução, onde uma técnica voltamétrica é utilizada para realizar uma varredura de potencial no sentido anódico (Voltametria de Redissolução Anódica) ou catódico (Voltametria de Redissolução Catódica), fazendo com que o material seja redissolvido na solução e a corrente gerada no processo redox seja medida (Wang, 2006).

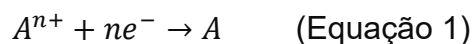
A etapa de pré-concentração realizada antes da análise, faz com que o analito esteja em contato direto com a superfície do eletrodo. Esse fator aliado à utilização de métodos voltamétricos avançados, como a voltametria de onda quadrada, garantem a grande sensibilidade da técnica.

Figura 7 - Gráfico representativo do comportamento do potencial em relação ao tempo nas etapas da voltametria de redissolução (Pacheco *et al.*, 2013).



Na Voltametria de Redissolução Anódica (VRA), a etapa de deposição é realizada, sob agitação, com a aplicação de um potencial menor que o potencial padrão redução do analito, fazendo com que a espécie reduza e se acumule na superfície do eletrodo (Equação 1). Em seguida é realizada uma varredura

anódica de potencial fazendo com que o analito se oxide e retorne a solução (Equação 2). Essa técnica é amplamente utilizada para a análise de íons metálicos devido ao seu comportamento eletroquímico reversível característico que permite a aplicação dessa metodologia (Wang, 2006).



Na Voltametria de Redissolução Catódica (VRC), ocorre o inverso da VRA. A etapa de deposição é realizada com a aplicação de um potencial relativamente positivo em relação as espécies em solução fazendo com que um material eletrolítico na solução ou do próprio eletrodo, no caso de eletrodos de mercúrio, oxide formando um sal insolúvel com o analito que se deposita na superfície do eletrodo (Equação 3). Na etapa seguinte é realizada uma varredura catódica de potencial fazendo com que o material eletrolítico reduza e o analito retorne à solução (Equação 4). A VRC é geralmente utilizada para a análise de ânions orgânicos (Pacheco *et al.*, 2013).

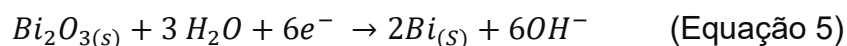


### 3.8 ELETRODOS DE FILME DE BISMUTO (EFBI) NA ANÁLISE DE METAIS PESADOS

O eletrodo de filme de bismuto (EFBi) foi introduzido pela primeira vez em 2006 por Joseph Wang como uma alternativa a utilização dos eletrodos de mercúrio ou de filme de mercúrio para a análise de metais pesados, visto que o bismuto ( $\text{Bi}^{3+}$ ) possui uma menor toxicidade, um melhor desempenho na presença de oxigênio e uma sensibilidade comparável ao filme de mercúrio (Wang, 2006).

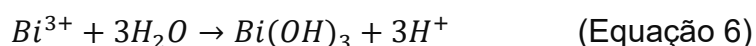
Os métodos de formação do EFBi consistem na eletrodeposição de uma fina camada de bismuto na superfície de um eletrodo sólido, por meio da cronoamperometria, na presença de uma solução contendo um sal de  $\text{Bi}^{3+}$  que pode ser realizada *in situ* ou *ex situ* garantindo um bom desempenho nas duas metodologias (Kefala, 2003). Outro método de formação do filme é pela

utilização de um eletrodo modificado contendo um precursor do bismuto em sua composição, geralmente é utilizado o  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (Equação 5), fazendo com que o  $\text{Bi}^{3+}$  reduza para a sua forma metálica se depositando na superfície do eletrodo (Economou, 2005).



Conforme Kefala (2003), a formação do EFBi envolve uma série de condições que precisam ser selecionadas de forma a se obter o melhor desempenho possível para o desenvolvimento do método para o analito em questão. Quanto ao substrato utilizado, para os métodos *in situ* e *ex situ* geralmente é utilizado o eletrodo de carbono vítreo por apresentar uma menor porosidade e um melhor desempenho na quantificação de metais, o eletrodo de ouro pode ser utilizado na quantificação de analitos orgânicos. Para o método de eletrodo modificado com  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , o substrato utilizado é o de pasta de carbono que diferente dos outros eletrodos mencionados permite o processo de incorporação do composto de  $\text{Bi}^{3+}$  em sua estrutura.

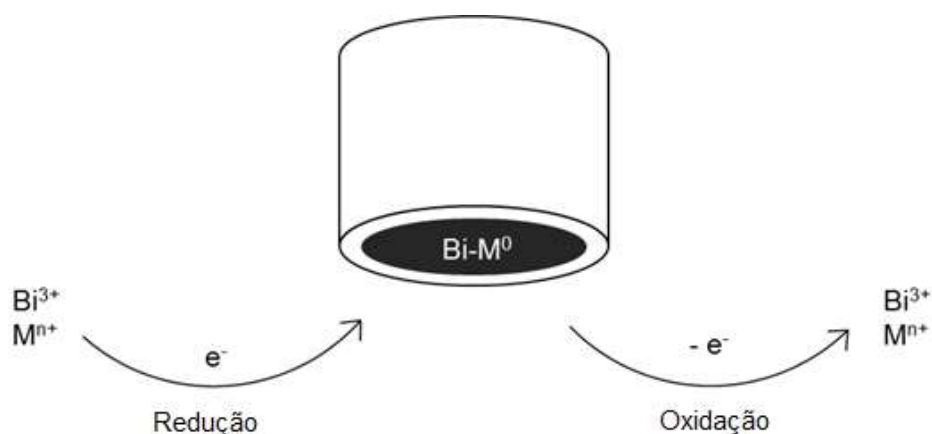
Outra variável importante na formação do filme é o pH do meio, visto que os íons de  $\text{Bi}^{3+}$  necessitam estar dissolvidos em solução de forma a estarem susceptíveis ao processo de redução. Em meios alcalinos ou neutros os íons de  $\text{Bi}^{3+}$  tendem a hidrolisar facilmente formando complexos insolúveis em meio aquoso de acordo com a Equação 6, dessa forma são utilizados eletrólitos de suporte ácidos tais como  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$  e soluções tampão, como por exemplo o tampão ácido acético/acetato (Economou, 2005). No entanto, também é possível a utilização do EFBi em eletrólitos de suporte com pH's alcalinos. Nesse tipo de meio o  $\text{Bi}^{3+}$ , ao invés de hidrolisar como foi mencionado anteriormente, forma um complexo estável com os íons  $\text{OH}^-$  (Equação 7) que é solúvel em água e é capaz reduzir por meios eletroquímicos para a formação do filme na superfície do eletrodo (El Succary *et al.*, 2003).



Na eletrodeposição *in situ* do EFBi, uma solução de  $\text{Bi}^{3+}$  é adicionada em excesso ao eletrólito de suporte junto com o analito de interesse, onde é aplicado

um potencial suficientemente negativo por um determinado tempo, sendo possível assim reduzir o  $\text{Bi}^{3+}$  e o analito em solução formando uma fina camada no eletrodo. O filme formado é composto por partículas aglomeradas de uma liga metálica entre o  $\text{Bi}^{3+}$  e o metal analisado, característica responsável pela sensibilidade do EFBi (Wang *et al.*, 2001; Yang *et al.*, 2013). A concentração de  $\text{Bi}^{3+}$  na solução durante o processo é uma variável que influencia na morfologia do filme e consequentemente na resposta analítica, se relacionando de forma razoavelmente proporcional ao coeficiente angular das curvas de calibração, porém uma concentração muito alta pode ocasionar na instabilidade do filme formado (Petovar; Xhanari e Finšgar, 2017). Após a etapa de deposição é realizada uma varredura anódica fazendo com que os metais oxidem e retornem a solução (Figura 8), permitindo a quantificação dos analitos em concentrações de nível traço.

Figura 8 - Esquema representativo da análise de metais traço utilizando EFBi in situ em um eletrodo de carbono vítreo. (Autoria própria).



## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho desenvolvido consistiu nas seguintes etapas. Inicialmente, foi realizado ajustes no método eletroanalítico, refinando-o para atender às especificações do estudo. Isso envolveu cuidadosos ajustes e aperfeiçoamentos, visando garantir a precisão e a confiabilidade dos resultados obtidos. Além disso, foi realizada a construção de curvas de calibração, estabelecendo uma base sólida para nossas análises posteriores.

Em seguida, foi conduzido os ensaios de precipitação utilizando uma solução sintética contendo metais. Foi utilizado um planejamento experimental para guiar esses ensaios, permitindo explorar de forma eficiente e abrangente as variáveis relevantes e otimizar os procedimentos. Essa abordagem sistemática permitiu obter entendimentos valiosos sobre o processo de precipitação e suas interações com os diferentes metais presentes na solução.

Por fim, foi realizado ensaios de precipitação utilizando amostras de lixiviado, aplicando os conhecimentos e metodologias desenvolvidos ao longo do estudo. Essa etapa foi fundamental para validar a abordagem e avaliar sua eficácia em um contexto mais próximo da aplicação real. Os resultados obtidos nessa fase foram essenciais para a avaliação da viabilidade e relevância prática dos métodos.

Em suma, o trabalho abrangeu desde a otimização de métodos analíticos até a aplicação prática desses métodos em amostras reais, representando um processo completo e abrangente de investigação e desenvolvimento. Cada etapa desempenhou um papel crucial na consecução dos objetivos do estudo e na geração de conhecimento significativo na área de pesquisa.

### 4.1 DESCRIÇÃO DO LOCAL E COLETA DA AMOSTRA DE LIXIVIADO

A amostra de lixiviado foi obtida em maio/2022 no Centro de Tratamento de Resíduos - CTR Santa Rosa, conhecido popularmente como Aterro Sanitário de Seropédica, localizado no Estado do Rio de Janeiro, conforme apresentado na Figura 9.

Figura 9 - Centro de Tratamento de Resíduos, Aterro Sanitário de Seropédica.



Google Maps (2023).

O lixiviado coletado foi armazenado em uma bombona de 5 litros e mantido em temperatura ambiente ( $25^{\circ} \pm 2^{\circ} \text{C}$ ). As análises de remoção dos metais foram realizadas assim que as amostras chegaram ao laboratório. As amostras destinadas aos ensaios físico-químicos, foram imediatamente congeladas ( $< -10^{\circ} \text{C}$ ), segundo os critérios definidos pela Agência Nacional de Águas (ANA, 2011) e ABNT NBR 15469 (ABNT, 2021).

As análises de remoção dos metais foram realizadas no Laboratório Centro Multidisciplinar UFRJ – Macaé/RJ e as físico-químicas foram realizadas no Laboratório de Tratamento de Águas e Reúso de Efluentes – Labtare (EQ/UFRJ).

## 4.2 EXPERIMENTOS DE PRECIPITAÇÃO E METAIS

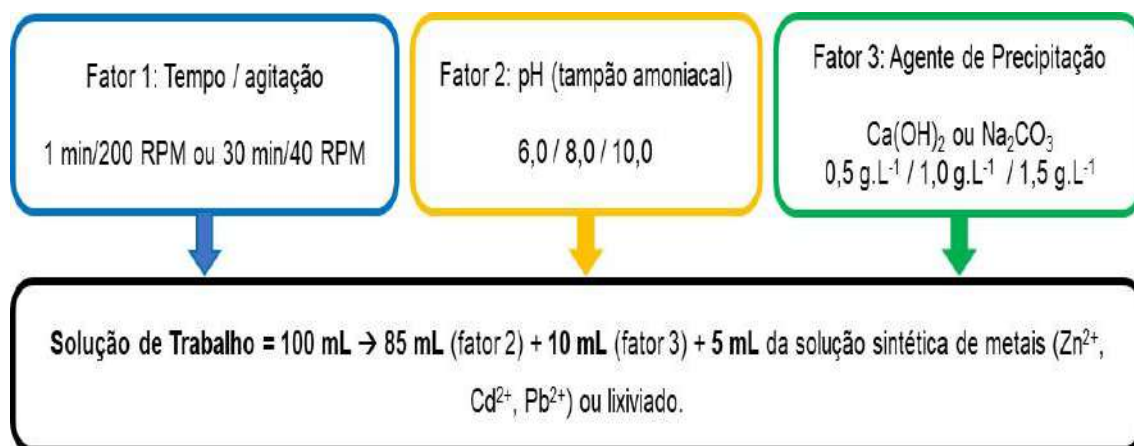
Em uma primeira etapa, os experimentos realizados foram de precipitação com uma solução aquosa de metais pesados com os íons nitrato de zinco ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ), nitrato de chumbo ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ) e cloreto de cádmio ( $\text{CdCl}_2$ ). Para isso, foi preparada uma solução sintética com o propósito de avaliar a condição operacional que oferecesse a melhor eficiência na remoção dos metais em questão. O procedimento de preparo das soluções sintéticas envolveu a

combinação de três componentes: 10 mL do agente precipitante (hidróxido de cálcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) ou carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), 5 mL da solução aquosa de metais pesados e 85 mL de uma solução tampão amoniacal entre (pH 6, pH 8 ou pH 10).

O preparo da solução para quantificação dos metais pesados no lixiviado natural compreendeu de 95 mL do lixiviado e 5 mL da solução contendo os metais pesados. Foi adicionado à solução de metais no lixiviado para avaliar a eficiência do tratamento, bem como, os interferentes para análise dos metais pelo método proposto. Uma solução de trabalho para análise eletroanalítica foi preparada, consistindo em 0,2 mL de solução de nitrato de bismuto  $1,5 \text{ mg.L}^{-1}$  ( $\text{Bi}^{3+}$ ), 2 mL da solução da amostra em estudo e 20 mL de uma solução de tampão amoniacal. Essa solução foi elaborada para permitir uma análise precisa e confiável dos metais pesados em solução, através da análise de redissolução anódica por voltametria de onda quadrada, conforme descrito no item 4.3.1.3 da metodologia analítica.

Foram analisadas as principais variáveis previamente relatadas na literatura de acordo com Chen *et al.* (2009) e Reis *et al.* (2022), que podem influenciar a eficiência da remoção de metais pesados no meio aquoso. As variáveis avaliadas foram (Figura 10): tempo / agitação (min/ rpm) (Fator 1), pH (Fator 2) e concentração do agente precipitante ( $\text{g.L}^{-1}$ ) (Fator 3). É importante destacar que dois agentes de precipitação utilizados foram hidróxido de cálcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) e carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Na Tabela 2, encontram-se as condições operacionais associadas aos fatores avaliados, juntamente com seus níveis fatoriais.

Figura 10 - Fluxograma dos ensaios experimentais realizados.



Elaborado pela autora.

Tabela 2 - Variáveis e níveis para o estudo da remoção dos metais.

| VARIÁVEL | Nível (-) | Nível (0) | Nível (+) |
|----------|-----------|-----------|-----------|
| Fator 1  | 1/200     | -         | 30/40     |
| Fator 2  | 6,0       | 8,0       | 10,0      |
| Fator 3  | 0,5       | 1,0       | 1,5       |

Elaborado pela autora.

O planejamento fatorial constou os experimentos, conforme Tabela 3. O planejamento compreendeu em 18 ensaios, realizados em triplicata, totalizando em 54 ensaios para cada agente de precipitação, utilizando a técnica de planejamento fatorial completo, considerando a eficiência de remoção dos metais (%) como variável de resposta.

Tabela 3 - Planejamento fatorial completo.

| Amostras | Ca(OH) <sub>2</sub> |    |    | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> |    |    |
|----------|---------------------|----|----|---------------------------------|----|----|
| Ensaio   | F1                  | F2 | F3 | F1                              | F2 | F3 |
| 1        | -                   | -  | -  | -                               | -  | -  |
| 2        | -                   | -  | 0  | -                               | -  | 0  |
| 3        | -                   | -  | +  | -                               | -  | +  |
| 4        | -                   | 0  | -  | -                               | 0  | -  |
| 5        | -                   | 0  | 0  | -                               | 0  | 0  |
| 6        | -                   | 0  | +  | -                               | 0  | +  |



|    |   |   |   |   |   |   |
|----|---|---|---|---|---|---|
| 7  | - | + | - | - | + | - |
| 8  | - | + | 0 | - | + | 0 |
| 9  | - | + | + | - | + | + |
| 10 | + | - | - | + | - | - |
| 11 | + | - | 0 | + | - | 0 |
| 12 | + | - | + | + | - | + |
| 13 | + | 0 | - | + | 0 | - |
| 14 | + | 0 | 0 | + | 0 | 0 |
| 15 | + | 0 | + | + | 0 | + |
| 16 | + | + | - | + | + | - |
| 17 | + | + | 0 | + | + | 0 |
| 18 | + | + | + | + | + | + |

Elaborado pela autora.

### 4.3. METODOLOGIA ANALÍTICA

#### 4.3.1. Determinação de metais

##### 4.3.1.1. Limpeza das vidrarias e eletrodos

Todas as vidrarias foram lavadas antes do uso. Em um Erlenmeyer de 1000 mL foi adicionado 400 mL de água destilada e 10 mL de ácido clorídrico 1% sendo agitado até a homogeneização da solução e, em seguida, o volume foi completado com água destilada. O material foi imerso na solução por um período de 24 horas. Após esse tempo, o material foi lavado 3 vezes com água destilada e deixado secar.

A limpeza do eletrodo de referência Ag/AgCl e do contra eletrodo de platina foi realizada utilizando água destilada previamente a cada análise realizada. Para a limpeza do eletrodo de carbono vítreo foi realizado um polimento mecânico da superfície utilizando uma pequena quantidade de alumina de granulação 1 µm em um pano apoiado numa superfície plana por 1 minuto. Após o polimento, o eletrodo foi lavado com água destilada e depositado em um béquer contendo água destilada onde foi submetido a um banho de ultrassom por 3 segundos para a remoção de partículas de alumina presentes.

#### 4.3.1.2. Soluções

As soluções para elaboração da curva de calibração com concentração de  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  foram preparadas através da diluição de uma solução estoque padrão  $1000 \text{ mg.L}^{-1}$  (Perkin Elmer Pure) dos íons nitrato de zinco ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ), nitrato de chumbo ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ) e cloreto de cádmio ( $\text{CdCl}_2$ ) acidificadas com 2% de  $\text{HNO}_3$  P.A. 65% (NEON). A cada semana de uso as soluções padrões foram preparadas novamente. A solução de estoque de  $1,5 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{Bi}^{3+}$  acidificada com 2% de  $\text{HNO}_3$  foi preparada utilizando  $\text{BiNO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  P.A. (NEON) e  $\text{HNO}_3$  65% P.A. (NEON). A solução de lavagem foi preparada com a diluição de ácido clorídrico 37% em água destilada suficiente para preparar uma solução 10% do ácido.

#### 4.3.1.3. Método eletroanalítico

Todas as análises voltamétricas foram realizadas através da técnica de voltametria de redissolução anódica por onda quadrada. Foi utilizado um eletrodo de carbono vítreo como eletrodo de trabalho, um eletrodo de fio de platina como contra-eletrodo e um eletrodo de  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  como eletrodo de referência, em uma célula contendo 10 mL de eletrólito de suporte de tampão acetato  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  (pH 4,5). O filme foi depositado utilizando a técnica de cronoamperometria através da aplicação de um potencial de  $-1,4 \text{ V}$  por 300 segundos com agitação de 700 rpm do meio eletrolítico contendo  $1,25 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{Bi}^{3+}$ . Após a formação do filme, foi realizada a análise dos metais por voltametria de onda quadrada utilizando os seguintes parâmetros: frequência de 30 Hz, amplitude de 20 mV e um step de 9 mV. Antes de cada análise, foi realizada a cronoamperometria aplicando um potencial de  $0,3 \text{ V}$  por 30 segundos para oxidar possíveis resíduos de analito depositados na superfície do eletrodo. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

#### 4.3.1.4. Otimização das variáveis voltamétricas

Na voltametria de onda quadrada foram otimizados os parâmetros de frequência, step e amplitude da onda respectivamente. A frequência foi variada de 10 a 90 Hz (com incremento de 10 Hz), o step de 1 a 10 mV (com incremento

de 1 mV) e a amplitude de 10 a 100 mV (com incremento de 10 mV). Para a otimização dos parâmetros envolvendo a formação do filme de bismuto, foi avaliado o tempo de deposição, variando de 30 a 360 segundos (com incremento de 30 segundos), e a concentração de  $\text{Bi}^{3+}$ , variando de 0,5 a 2  $\text{mg.L}^{-1}$  (com incremento de 0,25  $\text{mg.L}^{-1}$ ). As melhores condições foram escolhidas de acordo com a qualidade da resposta voltamétrica. No caso da frequência também foi avaliado o desvio padrão relativo da altura de pico de modo a escolher a mais precisa. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

#### 4.3.2. Caracterização físico-química

A caracterização físico-química dos lixiviados envolveu a determinação dos parâmetros condutividade, demanda química de oxigênio (DQO), carbono orgânico total (COT), nitrogênio amoniacal total (NAT) e absorvância (254nm). Todas as análises foram conduzidas em triplicata, seguindo a metodologia descrita em "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater" (APHA, 2012), conforme detalhado no Quadro 4. Garantindo assim resultados precisos e confiáveis para a avaliação dos lixiviados.

Quadro 4 - Metodologias analíticas e equipamentos utilizados no estudo.

| <b>Parâmetros</b>                 | <b>Métodos (APHA, 2012)</b> | <b>Equipamentos</b>                                 |
|-----------------------------------|-----------------------------|-----------------------------------------------------|
| Condutividade                     | 2510-B                      | Condutivímetro mCA150 (MS TecnoPON)                 |
| Demanda Química de Oxigênio (DQO) | 5220-D                      | Digestor (Tecnal) e Espectrofotômetro (Hach DR2800) |
| Carbono Orgânico Total (COT)      | 5310-B                      | Hipertoc 1000 (Shimadzu)                            |
| Nitrogênio Amoniacal Total (NAT)  | 4500-NH3 D                  | Orion Star A214 (Thermo Scientific)                 |
| Absorvância 254 nm                | 5910-B                      | UV-1800 (Shimadzu)                                  |

APHA (2012).

#### 4.4. ANÁLISE ESTATÍSTICA

Para todas as análises foram realizadas uma média aritmética da triplicada dos resultados obtidos (Equação 8).

$$\bar{x} = \frac{\sum x}{n} \quad (\text{Equação 8})$$

Na otimização da frequência, foi estudado o desvio padrão (s) (Equação 9) e o desvio padrão relativo (*Relative Standard Deviation*, RSD) (Equação 10) obtido para a corrente resultante de cada metal para cada valor de frequência aplicado.

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (\text{Equação 9})$$

$$RSD = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 \quad (\text{Equação 10})$$

Para a avaliação da linearidade da curva de calibração foi utilizado o método dos mínimos quadrados. Para isso foi calculado o coeficiente angular (b) (Equação 11), o coeficiente linear (a) (Equação 12), o erro na tangente e no intercepto da curva de regressão (Equação 13), os desvios padrões para os valores de b (Equação 14) e a (Equação 15) para a construção da reta. A linearidade foi avaliada pelo cálculo do coeficiente de correlação ( $R^2$ ) (Equação 16).

$$b = \frac{\sum [(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})]}{\sum (x_i - \bar{x})^2} \quad (\text{Equação 11})$$

$$a = \bar{y} - b\bar{x} \quad (\text{Equação 12})$$

$$S_{y/x} = \left[ \frac{\sum (y_i - \hat{y})^2}{n-2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{Equação 13})$$

$$S_b = \frac{S_{y/x}}{[\sum (x_i - \bar{x})^2]^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{Equação 14})$$

$$S_a = S_{y/x} \left[ \frac{\sum x_i^2}{n \sum (x_i - \bar{x})^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{Equação 15})$$

$$R^2 = \frac{[\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})]^2}{\sum (x_i - \bar{x})^2 \sum (y_i - \bar{y})^2} \quad (\text{Equação 16})$$

Os limites de detecção (Equação 17) e quantificação (Equação 18) foram calculados utilizando o desvio padrão da corrente obtida de 3 e 10 brancos para o potencial de oxidação de cada metal, respectivamente.

$$LD = \frac{3s}{b} \quad (\text{Equação 17})$$

$$LQ = \frac{10s}{b} \quad (\text{Equação 18})$$

Onde:

s = Desvio padrão da corrente obtida nos brancos.

b = Coeficiente angular da curva analítica.

#### 4.4.1. Análise estatística do planejamento fatorial completo

As definições das fórmulas utilizadas para este planejamento experimental foram baseadas em Montgomery e Runger (2021). Conforme a Tabela 4 são apresentadas as fórmulas aplicadas para o cálculo da soma quadrática e Tabela 5 como foram realizados os cálculos para a análise de variância para o modelo de efeitos fixos com três fatores.

A soma quadrática é uma ferramenta estatística que auxilia na análise da variabilidade dos resultados experimentais e determina quais fatores são significativos para o processo. Facilitando assim a otimização e o entendimento dos fatores que mais impactam os resultados desejados.

Tabela 4 - Fórmulas aplicadas para o cálculo da soma quadrática.

| Análise de Variância | Soma Quadrática                                                |
|----------------------|----------------------------------------------------------------|
| SQ <sub>1</sub>      | $\sum_{i=1}^a \frac{y_{i...}^2}{bcn} - \frac{y_{...}^2}{abcn}$ |
| SQ <sub>2</sub>      | $\sum_{j=1}^b \frac{y_{j..}^2}{acn} - \frac{y_{...}^2}{abcn}$  |
| SQ <sub>3</sub>      | $\sum_{k=1}^c \frac{y_{..k}^2}{abn} - \frac{y_{...}^2}{abcn}$  |

|                     |                                                                                                                                            |
|---------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $SQ_{12}$           | $\sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \frac{y_{ij..}^2}{cn} - \frac{y_{....}^2}{abcn} - SQ_1 - SQ_2$                                                  |
| $SQ_{13}$           | $\sum_{i=1}^a \sum_{k=1}^c \frac{y_{i.k.}^2}{bn} - \frac{y_{....}^2}{abcn} - SQ_1 - SQ_3$                                                  |
| $SQ_{23}$           | $= \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^c \frac{y_{.jk.}^2}{an} - \frac{y_{....}^2}{abcn} - SQ_2 - SQ_3$                                                |
| $SQ_{123}$          | $\sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^c \frac{y_{ijk.}^2}{n} - \frac{y_{....}^2}{abcn} - SQ_1 - SQ_2 - SQ_3 - SQ_{12} - SQ_{13} - SQ_{23}$ |
| $SQ_{\text{Erro}}$  | $SQ_T - SQ_1 - SQ_2 - SQ_3 - SQ_{12} - SQ_{13} - SQ_{23} - SQ_{123}$                                                                       |
| $SQ_{\text{Total}}$ | $\sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^c \sum_{l=1}^n y_{ijkl}^2 - \frac{y_{....}^2}{abcn}$                                                 |

Montgomery e Runger (2021).

Onde:

$a, b, c$  = número de nível do fator

$n$  = número de observação do fator

$y_{i...}$  = total para fatores de 1

$y_{.j..}$  = total para fatores de 2

$y_{..k.}$  = total para fatores de 3

$y_{ijk.}$  = total com os três fatores

$y_{ijkl}$  = soma das respostas

As razões  $F_0$  para todos os três efeitos principais e para as interações são formadas pela divisão da média quadrática do efeito de interesse pela média quadrática do erro, como pode ser observado na Tabela 5 abaixo.

Tabela 5 - Análise de variância para o modelo de efeitos fixos com três fatores.

| Análise de Variância | Soma Quadrática | Graus de Liberdade | Média Quadrática     | $F_0$ (calculado)   |
|----------------------|-----------------|--------------------|----------------------|---------------------|
| Fator 1              | $SQ_1$          | $a - 1$            | $\frac{SQ_1}{a - 1}$ | $\frac{MQ_1}{MQ_E}$ |
| Fator 2              | $SQ_2$          | $b - 1$            | $\frac{SQ_2}{b - 1}$ | $\frac{MQ_2}{MQ_E}$ |

|           |            |                         |                                          |                         |
|-----------|------------|-------------------------|------------------------------------------|-------------------------|
| Fator 3   | $SQ_3$     | $c - 1$                 | $\frac{SQ_3}{c - 1}$                     | $\frac{MQ_3}{MQ_E}$     |
| Fator 12  | $SQ_{12}$  | $(a - 1)(b - 1)$        | $\frac{SQ_{12}}{(a - 1)(b - 1)}$         | $\frac{MQ_{12}}{MQ_E}$  |
| Fator 13  | $SQ_{13}$  | $(a - 1)(c - 1)$        | $\frac{SQ_{13}}{(a - 1)(c - 1)}$         | $\frac{MQ_{13}}{MQ_E}$  |
| Fator 23  | $SQ_{23}$  | $(b - 1)(c - 1)$        | $\frac{SQ_{23}}{(b - 1)(c - 1)}$         | $\frac{MQ_{23}}{MQ_E}$  |
| Fator 123 | $SQ_{123}$ | $(a - 1)(b - 1)(c - 1)$ | $\frac{SQ_{123}}{(a - 1)(b - 1)(c - 1)}$ | $\frac{MQ_{123}}{MQ_E}$ |
| Erro      | $SQ_E$     | $abc(n - 1)$            | $\frac{SQ_E}{abc(n - 1)}$                | $\frac{MQ_E}{MQ_E}$     |
| Total     | $SQ_T$     | $abcn - 1$              | $\frac{SQ_T}{abcn - 1}$                  |                         |

Montgomery e Runger (2021).

#### 4.4.2. Verificação do modelo - probabilidade normal dos resíduos

Segundo os autores Leite, Zimmermann e Ferreira (2021), a probabilidade normal dos resíduos, também conhecida como suposição de normalidade dos resíduos, é fundamental em muitos modelos estatísticos e técnicas de análise de dados, como regressão linear, análise de variância e muitos outros. Essa suposição implica que os resíduos do modelo de regressão ou análise tenham uma distribuição normal.

Os resíduos são as diferenças entre os valores observados e os valores previstos pelo modelo estatístico. A suposição de normalidade dos resíduos é importante pois muitos métodos estatísticos pressupõem que os resíduos se distribuam normalmente. Quando os resíduos seguem uma distribuição normal, isso indica que o modelo está capturando bem a variabilidade dos dados e que os erros não estão sistematicamente tendenciosos (Filliben, 2012; Miot, 2017).

A suposição de normalidade dos resíduos é verificada através de gráficos de resíduos ou um gráfico de probabilidade normal dos resíduos, onde a probabilidade é responsável pelos estudos do comportamento das variáveis aleatórias (Guimarães, 2018). Se os resíduos estiverem próximos de uma distribuição normal, a suposição será atendida. Se os resíduos não seguirem uma distribuição normal, isso pode indicar a presença de um problema no modelo ou nos dados, e pode ser necessário tomar medidas corretivas, como

transformar os dados ou escolher um modelo estatístico diferente (Heo *et al.*, 2008). Para o cálculo da análise dos resíduos foram avaliados conforme a (Equação 19).

$$e_{ij} = y_{ij} - \bar{y}_{ij} \quad (\text{Equação 19})$$

Neste trabalho, são apresentadas as fórmulas essenciais que são específicas à base de nossa análise, utilizando as informações contidas nas Tabelas 6 e 7 como referências fundamentais. A Tabela 6 detalha as fórmulas do cálculo da soma quadrática para os resíduos, enquanto a Tabela 7 apresenta as fórmulas para o modelo de análise dos resíduos. Essas fórmulas desempenham um papel crucial em nossa análise para compreensão aprofundada dos resultados que serão apresentados ao longo deste estudo.

Tabela 6 - Fórmulas do cálculo da soma quadrática para os resíduos.

| <b>Análise de Variância</b> | <b>Soma Quadrática</b>                                    |
|-----------------------------|-----------------------------------------------------------|
| $SQ_{\text{tratamento}}$    | $\sum_{i=1}^a \frac{y_{i.}^2}{n} - \frac{y_{..}^2}{N}$    |
| $SQ_{\text{Total}}$         | $\sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^n y_{ij}^2 - \frac{y_{..}^2}{N}$ |
| $SQ_{\text{Erro}}$          | $SQ_{\text{Total}} - SQ_{\text{tratamento}}$              |

Montgomery e Runger (2021).

Tabela 7 - Modelo de análise dos resíduos.

| <b>Fonte de variação</b> | <b>Soma quadrática</b>   | <b>Graus de Liberdade</b> | <b>Média Quadrática</b>                | <b>F<sub>0</sub></b>                  |
|--------------------------|--------------------------|---------------------------|----------------------------------------|---------------------------------------|
| Tratamento               | $SQ_{\text{tratamento}}$ | $a - 1$                   | $\frac{SQ_{\text{tratamento}}}{a - 1}$ | $\frac{MQ_{\text{tratamento}}}{MQ_E}$ |
| Erro                     | $SQ_E$                   | $a(n - 1)$                | $\frac{SQ_E}{a(n - 1)}$                |                                       |
| Total                    | $SQ_T$                   | $N - 1$                   |                                        |                                       |

Montgomery e Runger (2021).



Para determinação do valor do  $F_{\text{tabelado}}$  é necessário comparar os valores do teste de Fischer tabelados com os dados obtidos no início do planejamento, sendo eles: número de ensaios e repetições, para detecção do grau de liberdade solicitado.

Onde:

$a$  = número de nível do fator

$n$  = número de observação do fator

$N$  = número total de observações

$y_{ij}$  = observação

$\overline{y_{ij}}$  = média observada no tratamento de cada fator

$e_{ij}$  = resíduo

$y_{i.}$  = total observado no tratamento de cada fator

$y_{..}$  = total global de todas as observações

Gráfico da probabilidade normal dos resíduos: valor residual x valor da variável normal padrão. A probabilidade normal dos resíduos foi avaliada pelo cálculo (Equação 20).

$$Probabilidade\ normal = \frac{N^{\circ}\ do\ ensaio - 0,5}{N^{\circ}\ total\ de\ ensaio} \quad (Equação\ 20)$$

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

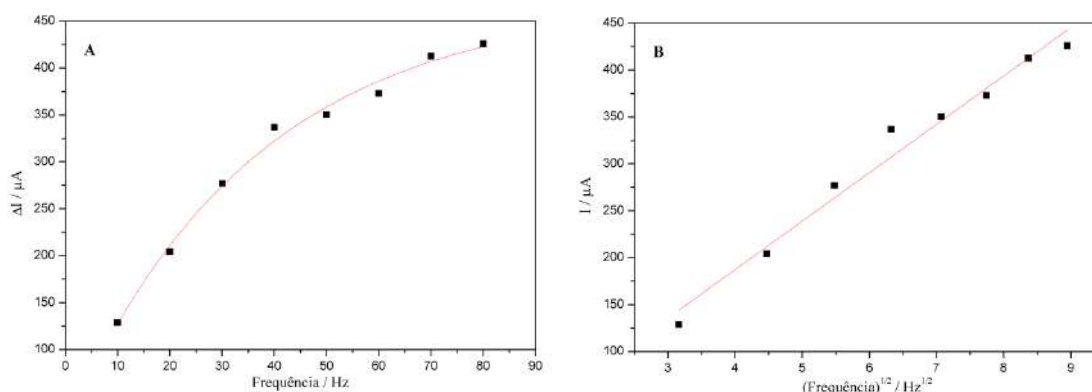
Neste capítulo será apresentado os resultados obtidos com os ensaios de tratabilidade visando a remoção dos metais pesados presentes no lixiviado do aterro sanitário de Seropédica. Será abordado detalhadamente o método eletroanalítico empregado, com foco no comportamento eletroquímico do bismuto e na otimização dos parâmetros experimentais, tais como frequência, incremento de potencial, amplitude de pulso, concentração de bismuto e tempo de deposição. Além disso, será apresentada a construção da curva de calibração e a análise da eficiência dos agentes de precipitação na remoção de metais pesados em soluções sintéticas. Posteriormente, será apresentada uma avaliação estatística do processo, incluindo a verificação da probabilidade normal dos resíduos, para garantir a confiabilidade dos resultados. A quantificação dos metais e outros parâmetros de caracterização físico-química do lixiviado também serão abordados, oferecendo uma visão abrangente e detalhada deste estudo.

### 5.1 ANÁLISES ELETROANALÍTICAS

#### 5.1.1. Comportamento eletroquímico do $\text{Bi}^{3+}$

Utilizando a voltametria de onda quadrada é possível obter, além de dados quantitativos, informações qualitativas sobre o analito em estudo. Com o intuito de avaliar o comportamento redox do  $\text{Bi}^{3+}$ , foi realizada a voltametria de onda quadrada. A Figura 11A apresenta a relação entre a altura de corrente pico obtida da varredura anódica em diferentes frequências. A Figura 11B demonstra a relação entre a altura da corrente de pico com a raiz quadrada das frequências estudadas. É possível observar uma relação não linear no primeiro caso (Figura 11A) e uma linear no segundo (Figura 11B), o que implica na reversibilidade da reação estudada, visto que uma reação reversível possui uma reação linear entre a corrente de pico a raiz quadrada da frequência. Esse fator implica que o material é capaz de formar o filme pela cronoamperometria e se redissolver pela análise voltamétrica repetidas vezes em uma mesma solução.

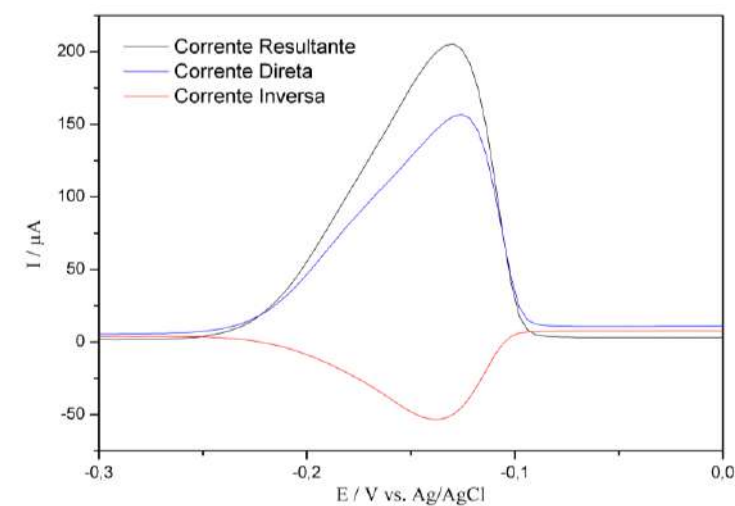
Figura 11 - Comportamento da corrente de pico anódica em relação a frequência (A) e a raiz da frequência da onda quadrada (B).



Outro fator que indica a reversibilidade da reação é o comportamento observado nas correntes inversa, direta e resultante da voltametria de onda quadrada para o pico do  $Bi^{3+}$  (Figura 12). Na Figura 12 são observados picos nos sentidos anódico e catódico, indicando que o metal é capaz tanto de reduzir (Equação 22) quanto oxidar (Equação 23).



Figura 12 - Voltamograma da corrente de resposta direta, inversa e resultante do  $Bi^{3+}$  obtidos na voltametria de onda quadrada utilizando frequência de 20 Hz, step de 2,5 mV e amplitude de 60 mV.

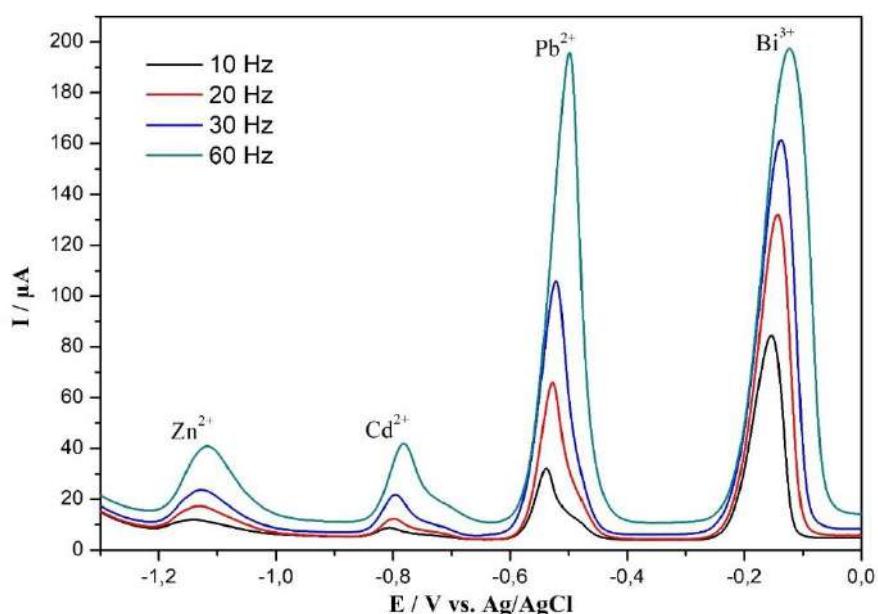


## 5.1.2. Otimização dos parâmetros

### 5.1.2.1. Frequência

Os voltamogramas resultantes do estudo da frequência de pulso para os metais  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Bi}^{3+}$  são apresentados na Figura 13. Apenas as frequências de 10, 20, 30 e 60 Hz foram avaliadas na otimização, pois estudados todas apresentaram ruídos nas correntes obtidas, o que ocasiona de precisão nas medidas realizadas e, por isso, foram descartadas.

Figura 13 - Voltamogramas de onda quadrada de  $50 \mu\text{g.L}^{-1}$  de  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  utilizando  $1,5 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{Bi}^{3+}$  nas frequências de 10, 20, 30 e 60 Hz, step de 4 mV, amplitude de 60 mV e tempo de deposição de 300 segundos.



A frequência de pulso é o parâmetro mais significativo no sentido de magnitude dos picos da voltametria de onda quadrada, por isso, para a seleção da frequência, foi realizado um estudo do RSD obtido para a altura de pico de  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  em cada frequência (Tabela 8). A partir desses dados, foi escolhida a frequência de 30 Hz por apresentar os menores valores de RSD para todos os metais. Aliado a esse fator, a análise gráfica mostra que para esse valor de frequência são obtidos picos relativamente altos e com uma largura pequena em comparação com o de 60 Hz, garantindo uma melhor seletividade e diminuindo a possibilidade de sobreposição entre os picos em concentrações maiores de analito.

Tabela 8 - Valores de altura de pico média ( $\overline{\Delta I}$ ), desvio padrão ( $S \overline{\Delta I}$ ) e desvio padrão relativo (RSD ( $\overline{\Delta I}$ )) obtido para cada analito nas frequências de 10, 20, 30 e 60 Hz.

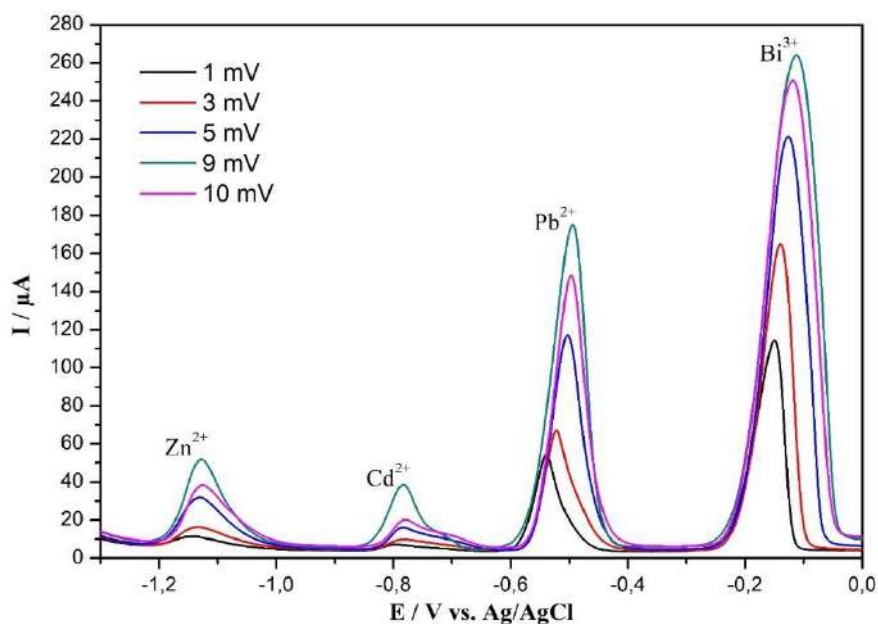
| Frequência (Hz) | Metal            | $\overline{\Delta I}$ ( $\mu A$ ) | $S \overline{\Delta I}$ ( $\pm \mu A$ ) | RSD $\overline{\Delta I}$ (%) |
|-----------------|------------------|-----------------------------------|-----------------------------------------|-------------------------------|
| 10              | Pb <sup>2+</sup> | 37,288                            | 7,721                                   | 20,706                        |
|                 | Cd <sup>2+</sup> | 4,574                             | 0,934                                   | 20,425                        |
|                 | Zn <sup>2+</sup> | 5,736                             | 1,791                                   | 31,221                        |
| 20              | Pb <sup>2+</sup> | 79,094                            | 14,921                                  | 18,865                        |
|                 | Cd <sup>2+</sup> | 10,595                            | 2,888                                   | 27,257                        |
|                 | Zn <sup>2+</sup> | 14,363                            | 4,677                                   | 32,564                        |
| 30              | Pb <sup>2+</sup> | 116,170                           | 14,875                                  | 12,805                        |
|                 | Cd <sup>2+</sup> | 14,983                            | 1,676                                   | 11,188                        |
|                 | Zn <sup>2+</sup> | 20,090                            | 5,337                                   | 26,565                        |
| 60              | Pb <sup>2+</sup> | 224,25                            | 33,099                                  | 14,759                        |
|                 | Cd <sup>2+</sup> | 38,149                            | 10,413                                  | 27,297                        |
|                 | Zn <sup>2+</sup> | 43,244                            | 17,967                                  | 41,549                        |

É observado também que para maiores valores de frequência ocorre um aumento tanto da altura dos picos quanto do valor da corrente em potenciais onde não ocorrem reações de redução ou oxidação. Esse fator está relacionado com o aumento da velocidade de varredura e, conseqüentemente, à diminuição do tempo de aplicação dos pulsos. Como as correntes faradáica (reação redox) e capacitiva (ruído) decaem com o tempo de aplicação do pulso, um aumento da frequência gera uma contribuição maior da corrente capacitiva que é indesejada nas análises.

#### 5.1.2.2. Incremento de potencial (step)

O step foi variado de 1 a 10 mV utilizando a frequência de 30 Hz. Na Figura 14 são apresentados os voltamogramas resultantes para os steps de 1, 3, 5, 9 e 10 mV, de forma a mostrar os menores, médio e maiores valores de pico obtidos.

Figura 14 - Voltamogramas de onda quadrada de 50  $\mu\text{g.L}^{-1}$  de  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  utilizando 1,5  $\text{mg.L}^{-1}$  de  $\text{Bi}^{3+}$  nos steps de 1, 3, 5, 9 e 10 mV, frequência de 30 Hz, amplitude de 60 mV e tempo de deposição de 300 segundos.



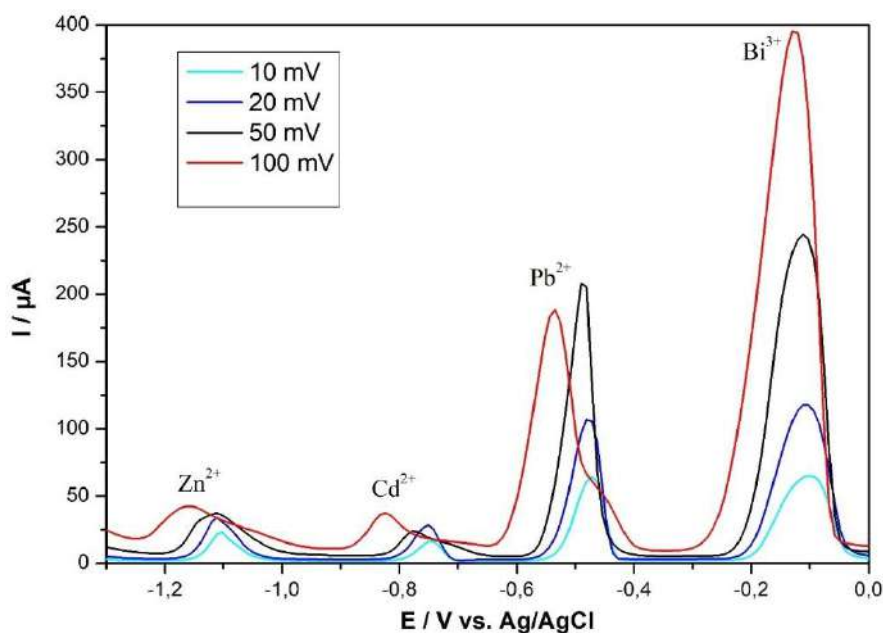
Pela análise do gráfico é possível notar que a altura do pico alcança um valor máximo no step de 9 mV, caindo quando um step de 10 mV é aplicado. Verifica-se também que com o aumento do step aplicado, ocorre o deslocamento do potencial de oxidação para valores mais positivos (sentido anódico).

O step escolhido foi o de 9 mV por apresentar um maior pico sem perder seletividade, já que a largura do pico não aumenta significativamente com a variação do step. Além disso, apresenta um pico mais simétrico (gaussiano) em relação aos steps de valores mais baixos.

#### 5.1.2.3. Amplitude de pulso

A amplitude de pulso foi variada de 10 a 100 mV utilizando a frequência de 30 Hz e step de 9 mV. Na Figura 15 são apresentadas as amplitudes de 10, 20, 50 e 100 mV, isto é, as amplitudes de maior valor, valor médio e menores valores da variação.

Figura 15 - Voltamogramas de onda quadrada de 50  $\mu\text{g.L}^{-1}$  de  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  utilizando 1,5  $\text{mg.L}^{-1}$  de  $\text{Bi}^{3+}$  nas amplitudes de 10, 20, 50 e 100 mV, frequência de 30 Hz, step de 9 mV e tempo de deposição de 300 segundos.



Pela análise do gráfico é observado que com o aumento da amplitude de pulso é gerado um “ombro” nos picos, ocasionado pelo efeito da componente inversa da corrente (Figuras 16 e 17) que apresenta um aumento em sua largura de pico proporcional ao aumento da amplitude.

Figura 16 - Correntes direta, inversa e resultante obtidas na voltametria de onda quadrada de 50  $\mu\text{g.L}^{-1}$  de  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  utilizando 1,5  $\text{mg.L}^{-1}$  de  $\text{Bi}^{3+}$  na amplitude de 20 mV, frequência de 30 Hz, step de 9 mV e tempo de deposição de 300 segundos.

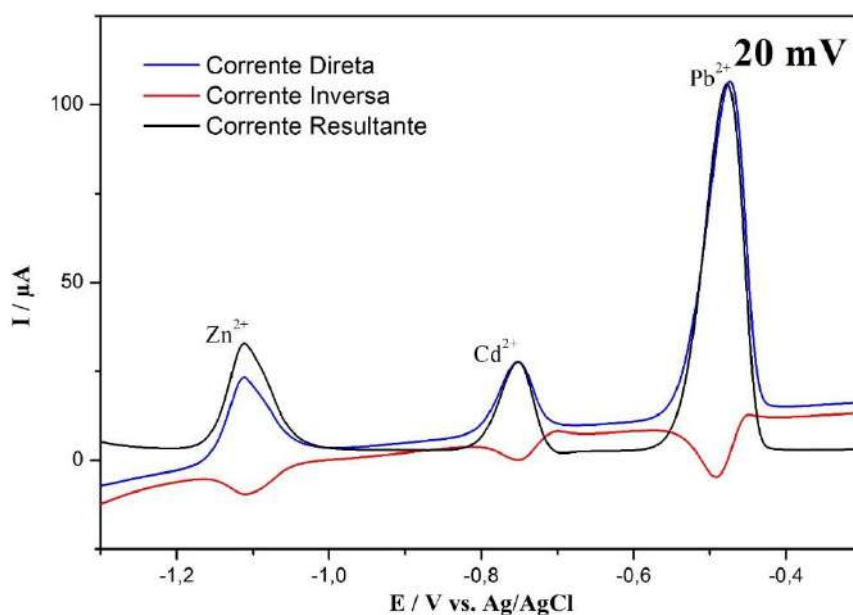
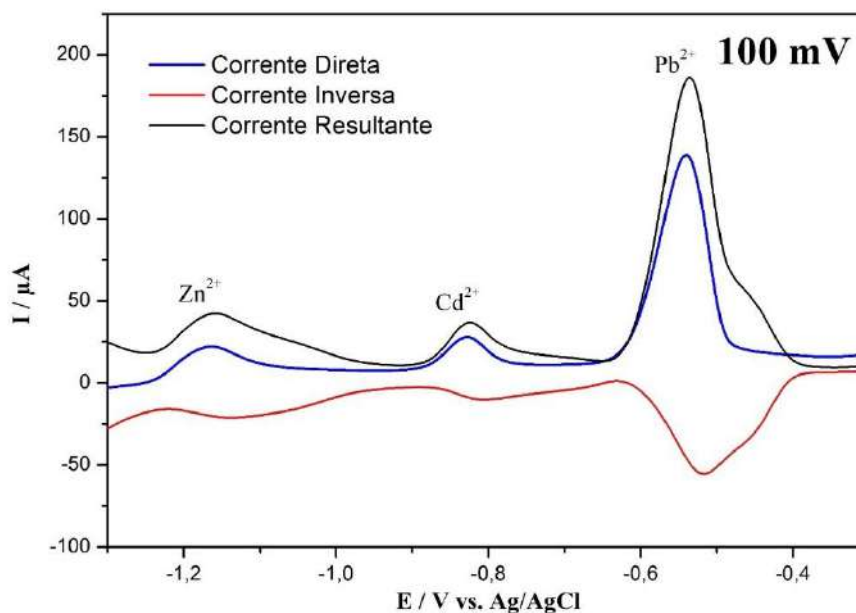


Figura 17 - Correntes direta, inversa e resultante obtidas na voltametria de onda quadrada de 50  $\mu\text{g.L}^{-1}$  de  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  utilizando 1,5  $\text{mg.L}^{-1}$  de  $\text{Bi}^{3+}$  na amplitude de 100 mV, frequência de 30 Hz, step de 9 mV e tempo de deposição de 300 segundos.



Analizando as Figuras 16 e 17 é possível observar que, assim como na variação da frequência, ocorre um aumento da corrente tanto dos picos quanto em potenciais onde não ocorrem reações redox. Esse fenômeno acontece pois o aumento na amplitude implica no aumento da magnitude do pulso aplicado, o que faz com que a contribuição das correntes faradáica e capacitiva sejam maiores, já que com um pulso de potencial maior, é gerada uma corrente maior e como esta é inversamente proporcional ao tempo, nesse tipo de análise, é necessário um tempo maior para o decaimento das duas correntes, o que não acontece, pois, a frequência de aplicação dos pulsos é constante.

A amplitude de 20 mV foi selecionada por possuir a maior altura de pico sem apresentar um “ombro” como observado para valores maiores, além de apresentar uma largura de pico pequena e uma boa simetria.

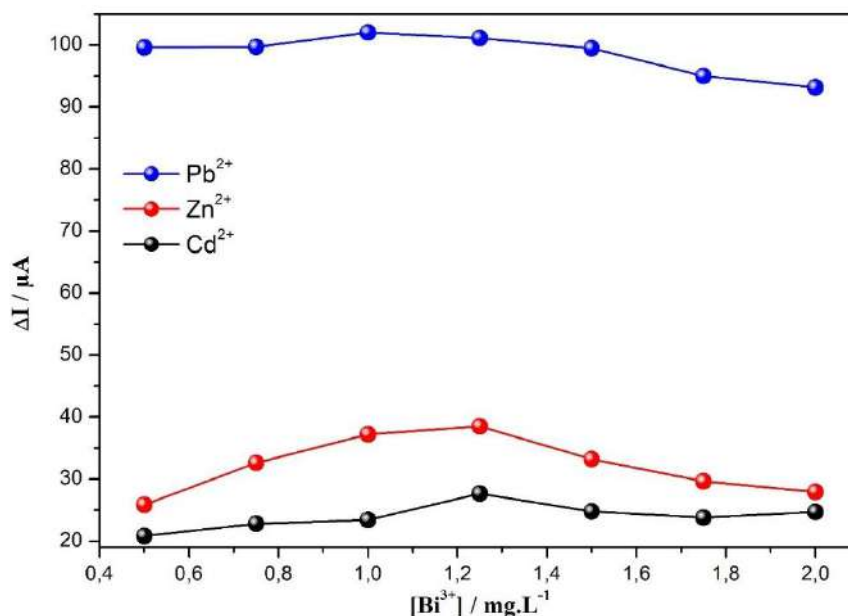
#### 5.1.2.4. Concentração de $\text{Bi}^{3+}$

Após a otimização dos parâmetros envolvidos na voltametria de onda quadrada, foram estudados os fatores que influenciam na formação do filme de bismuto e seus efeitos na resposta de corrente para os analitos. O primeiro fator estudado foi a concentração de íons de  $\text{Bi}^{3+}$  na solução eletrolítica (Figura 18), variando de 0,5 a 2,0  $\text{mg.L}^{-1}$  do metal. Foi analisado a relação da altura de pico



resultante para os analitos em cada caso. Desta forma, as análises foram realizadas utilizando os parâmetros otimizados de voltametria de onda quadrada (Frequência = 30 Hz; Step = 9 mV; Amplitude = 20 mV).

Figura 18 - Efeito da concentração de  $\text{Bi}^{3+}$  na altura de pico de corrente anódica do  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$ .



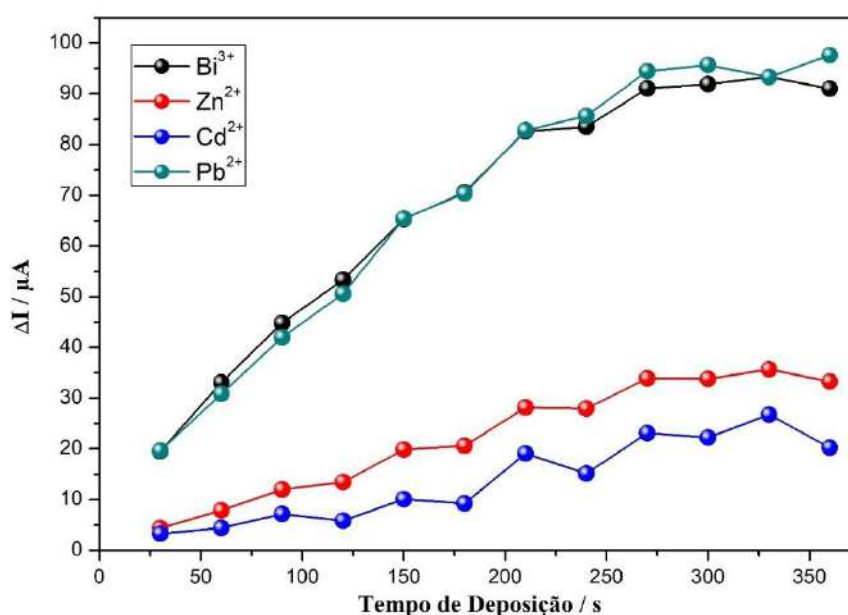
Foi observado que, para o  $\text{Zn}^{2+}$  e o  $\text{Cd}^{2+}$ , ocorreu um máximo de resposta eletroanalítica com uma concentração de  $1,25 \text{ mg.L}^{-1}$ , após esse valor a resposta passa a decair. Esse fator ocorre devido a saturação da superfície do eletrodo devido ao grande número de metais em solução ou ainda, devido à instabilidade do  $\text{Bi}^{3+}$  em grandes concentrações na solução de tampão acetato.

No caso do  $\text{Pb}^{2+}$  foi observado um máximo em  $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{Bi}^{3+}$ . Entretanto, entre as concentrações de  $0,5$  e  $1,25 \text{ mg.L}^{-1}$  não é observado uma variação significativa na resposta eletroanalítica do metal, o que implica em uma possível preferência do  $\text{Bi}^{3+}$  em formar ligas metálicas com o  $\text{Pb}^{2+}$  no processo de deposição do filme. Esse fator indica uma alta sensibilidade do método em especial para a análise de  $\text{Pb}^{2+}$ , e, levando isso em consideração, a concentração selecionada para o  $\text{Bi}^{3+}$  foi de  $1,25 \text{ mg.L}^{-1}$ , com o intuito de obter uma resposta melhor para o  $\text{Cd}^{2+}$  e o  $\text{Zn}^{2+}$ .

### 5.1.2.5. Tempo de deposição

Utilizando os parâmetros otimizados da voltametria de onda quadrada com uma concentração de  $1,25 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{Bi}^{3+}$ , foi realizado um estudo da resposta eletroanalítica em relação ao tempo de deposição do filme de  $\text{Bi}^{3+}$  (Figura 19). Para isso, o tempo de deposição foi variado de 30 a 360 segundos e, foi utilizado como parâmetro de resposta à altura de pico resultante tanto para os analitos quanto para o  $\text{Bi}^{3+}$  em cada caso.

Figura 19 - Influência do tempo de deposição na altura de pico de corrente anódica de  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ .



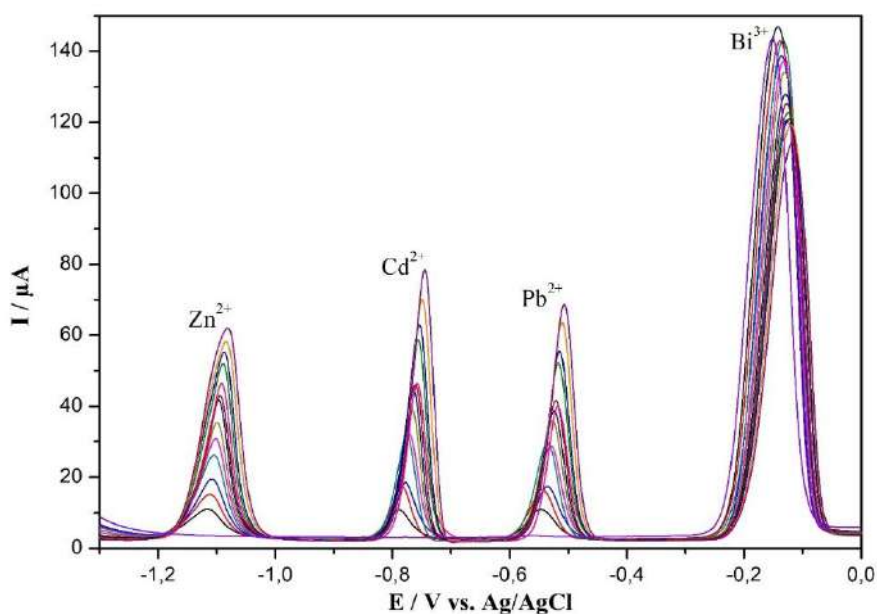
Pela análise da Figura 19 foi possível observar um comportamento relativamente linear para a resposta da altura de pico dos 4 metais até um valor de tempo de deposição de 300 segundos, onde o aumento do tempo de deposição passa a não ter um efeito significativo no sinal de resposta dos picos. Por esse motivo o tempo de deposição escolhido foi 300 segundos para as análises.

É possível observar também que, para o  $\text{Pb}^{2+}$ , o sinal analítico obtido foi de mesma magnitude do sinal obtido pelo  $\text{Bi}^{3+}$  indicando que para uma análise quantitativa é possível utilizar concentrações bem menores que  $50 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$  e, ainda assim, obter um bom sinal de resposta.

## 5.2 CONSTRUÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO

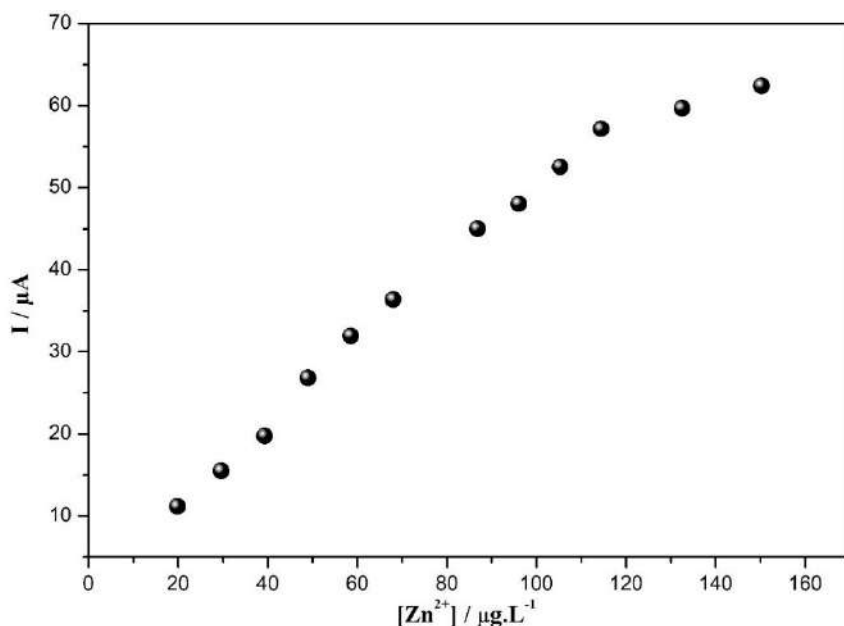
Para a construção da curva de calibração, foi utilizado uma frequência de pulso de 30 Hz, step de 9 mV, amplitude de 20 mV, concentração de  $\text{Bi}^{3+}$  de 1,25  $\text{mg.L}^{-1}$  e tempo de deposição de 300 segundos. As concentrações de  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$  foram variadas de 20 a 160  $\mu\text{g.L}^{-1}$  e a do  $\text{Pb}^{2+}$  foi variada de 4 a 32  $\mu\text{g.L}^{-1}$ . Os voltamogramas obtidos são apresentados na Figura 20 e as curvas foram construídas utilizando a corrente de pico dos metais para cada adição de padrão.

Figura 20 - Voltamogramas de onda quadrada obtidos na curva de calibração de  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  utilizando 1,25  $\text{mg.L}^{-1}$  de  $\text{Bi}^{3+}$  na frequência de 30 Hz, amplitude de 20 mV, step de 9 mV e tempo de deposição de 300 segundos.



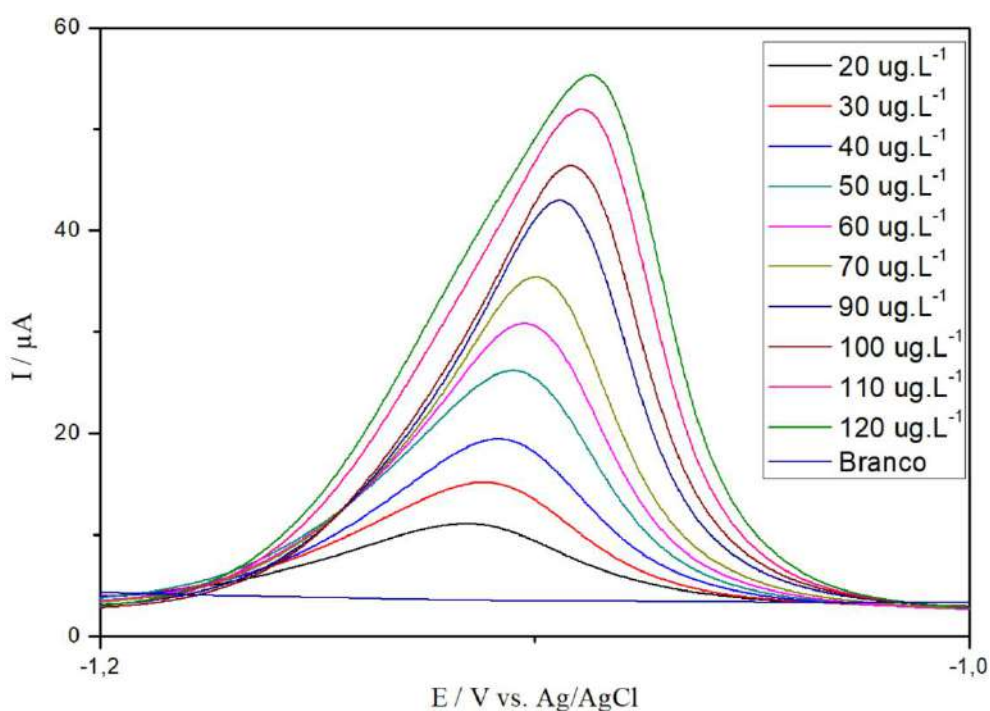
As correntes de pico obtidas para o  $\text{Zn}^{2+}$  apresentaram uma perda de linearidade em concentrações acima de 120  $\mu\text{g.L}^{-1}$  (Figura 21). Como o  $\text{Zn}^{2+}$  possui o potencial de oxidação mais próximo de -1,4 V, sua deposição do eletrodo durante a cronoamperometria é a mais lenta dos 3 metais, o que pode ter causado esse desvio em concentrações mais altas.

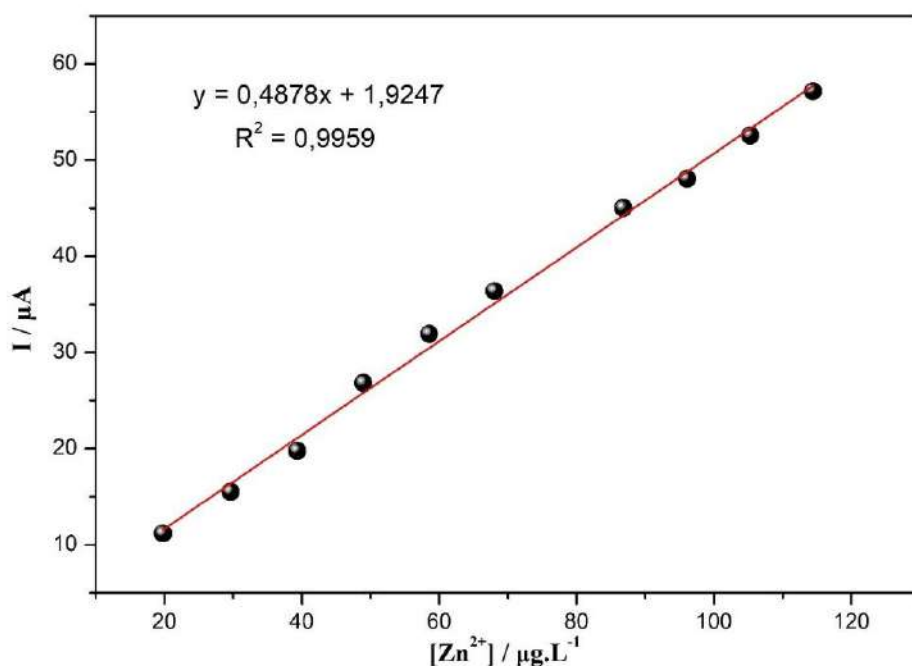
Figura 21 - Gráfico da corrente de pico da voltametria de onda quadrada obtida para o  $\text{Zn}^{2+}$  em concentrações de 20 a 160  $\mu\text{g.L}^{-1}$  utilizando frequência de 30 Hz, step de 9 mV, amplitude de 20 mV, tempo de deposição de 300 segundos e 1,25  $\text{mg.L}^{-1}$  de  $\text{Bi}^{3+}$ .



Devido a essa problemática, a curva de calibração de  $\text{Zn}^{2+}$  foi realizada com concentrações entre 20 e 120  $\mu\text{g.L}^{-1}$  (Figura 22), obtendo uma equação de reta de  $y = 0,4878x + 1,9247$  e um  $R^2$  de 0,9959. Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) foram de 1,6603 e 5,5343  $\mu\text{g.L}^{-1}$  respectivamente.

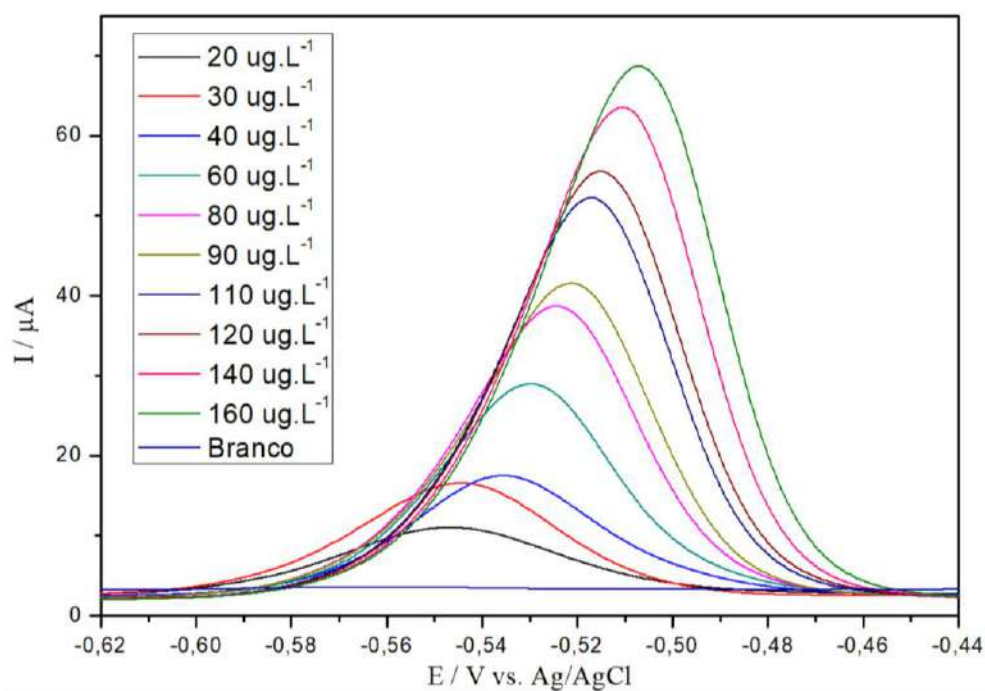
Figura 22 - Voltamogramas obtidos para concentrações de 20 a 120  $\mu\text{g.L}^{-1}$  de  $\text{Zn}^{2+}$  e sua respectiva curva de calibração utilizando frequência de 30 Hz, step de 9 mV, amplitude de 20 mV, tempo de deposição de 300 segundos e 1,25  $\text{mg.L}^{-1}$  de  $\text{Bi}^{3+}$ .

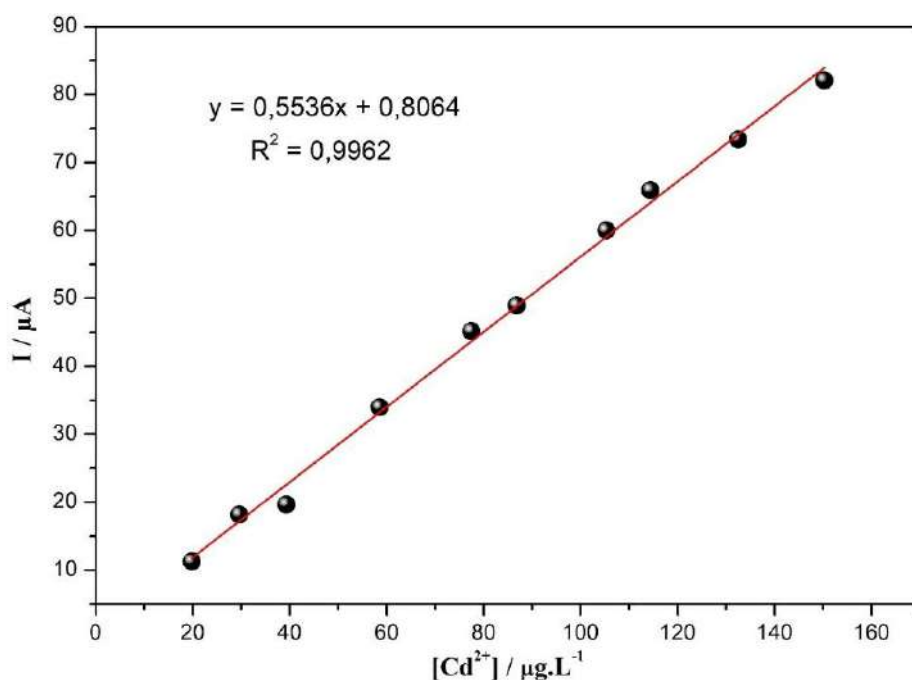




Para o  $\text{Cd}^{2+}$  a curva de calibração foi realizada utilizando concentrações entre 20 e 160  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , onde, diferente do  $\text{Zn}^{2+}$ , não foi observado desvio na linearidade (Figura 23). Foi obtida uma equação de reta de  $y = 0,5536x + 0,8064$  e um  $R^2$  de 0,9962. Os LD e LQ foram de 1,9653 e 6,5509  $\mu\text{g.L}^{-1}$  respectivamente.

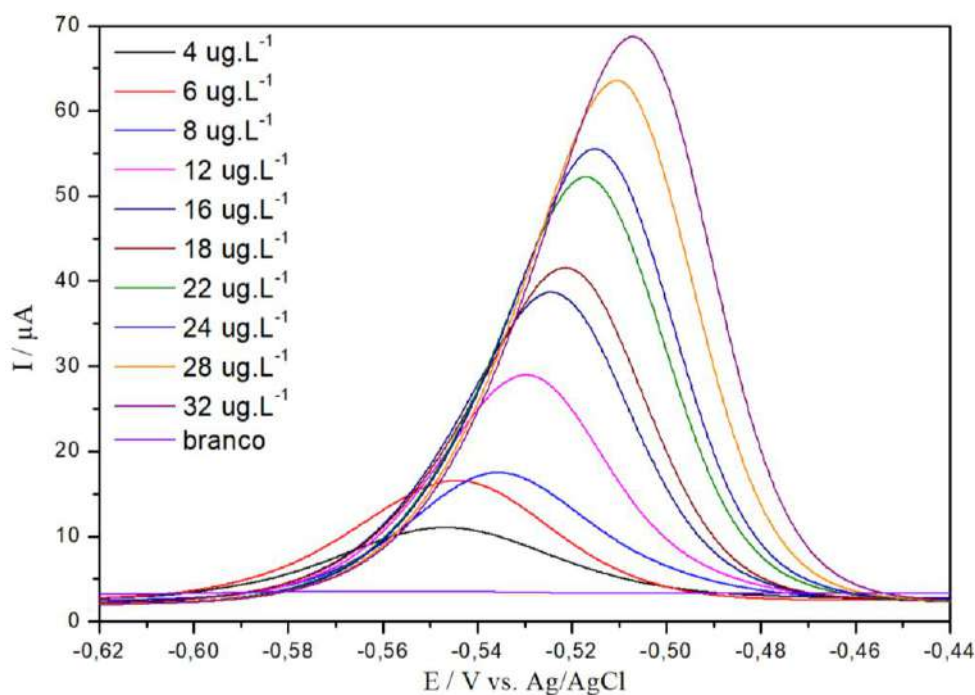
Figura 23 - Voltamogramas obtidos para concentrações de 20 a 160  $\mu\text{g.L}^{-1}$  de  $\text{Cd}^{2+}$  e sua respectiva curva de calibração utilizando frequência de 30 Hz, step de 9 mV, amplitude de 20 mV, tempo de deposição de 300 segundos e 1,25  $\text{mg.L}^{-1}$  de  $\text{Bi}^{3+}$ .

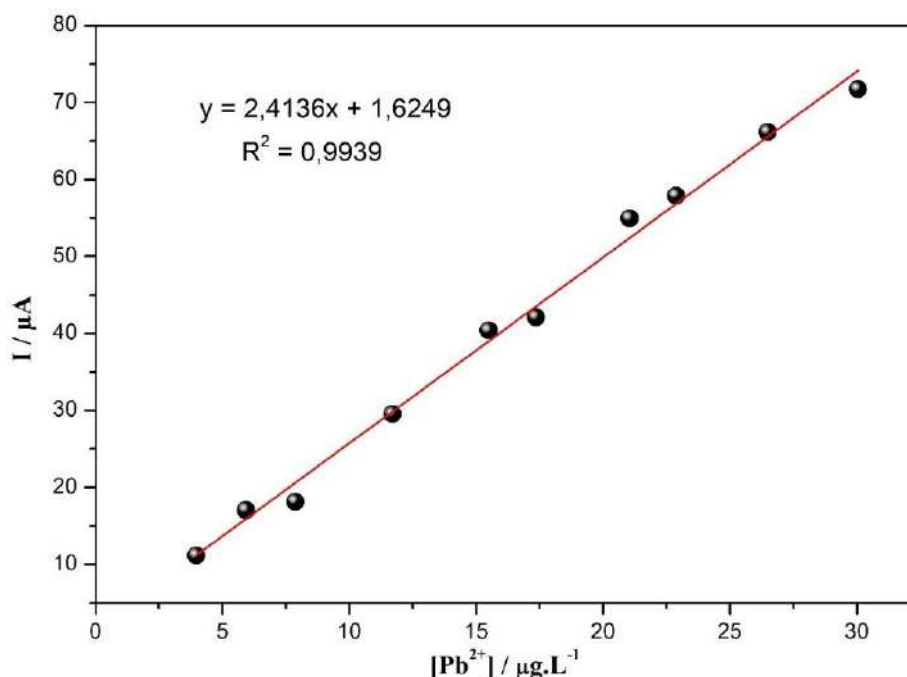




Para o  $\text{Pb}^{2+}$  a curva de calibração foi realizada utilizando concentrações entre 4 e 32  $\mu\text{g.L}^{-1}$  obtendo uma equação de reta de calibração de  $y = 2,4136x + 1,6240$  com um  $R^2$  de 0,9939 (Figura 24). Os LD e LQ obtidos foram de 0,4538 e 1,5128  $\mu\text{g.L}^{-1}$  respectivamente.

Figura 24 - Voltamogramas obtidos para concentrações de 4 a 32  $\mu\text{g.L}^{-1}$  de  $\text{Pb}^{2+}$  e sua respectiva curva de calibração utilizando frequência de 30 Hz, step de 9 mV, amplitude de 20 mV, tempo de deposição de 300 segundos e 1,25  $\text{mg.L}^{-1}$  de  $\text{Bi}^{3+}$ .





Os dados obtidos em cada curva de calibração são resumidos na Tabela 9, onde é possível analisar que o método demonstrou uma boa linearidade para os três íons metálicos, e que o método foi especialmente sensível para o  $\text{Pb}^{2+}$ , no qual a inclinação da reta obtida foi cerca de 5 vezes maior que do  $\text{Zn}^{2+}$  e do  $\text{Cd}^{2+}$ . Esse fator indica que essa metodologia é capaz de expressar a concentração de  $\text{Pb}^{2+}$  com uma proximidade maior do valor real, visto que a corrente de pico varia com maior sensibilidade com as variações de concentração no meio.

Tabela 9 - Metais analisados e suas respectivas equações de reta,  $R^2$ , limites de detecção e limites de quantificação.

| Metal            | Equação da reta                          | $R^2$  | LD                        | LQ                        |
|------------------|------------------------------------------|--------|---------------------------|---------------------------|
| $\text{Zn}^{2+}$ | $y = (0,49 \pm 0,01)x + (1,92 \pm 0,81)$ | 0,9959 | $1,66 \mu\text{g.L}^{-1}$ | $5,53 \mu\text{g.L}^{-1}$ |
| $\text{Cd}^{2+}$ | $y = (0,55 \pm 0,01)x + (0,81 \pm 1,10)$ | 0,9962 | $1,97 \mu\text{g.L}^{-1}$ | $6,55 \mu\text{g.L}^{-1}$ |
| $\text{Pb}^{2+}$ | $y = (2,41 \pm 0,07)x + (1,62 \pm 1,21)$ | 0,9939 | $0,45 \mu\text{g.L}^{-1}$ | $1,51 \mu\text{g.L}^{-1}$ |

Para todos os metais, um valor de  $R^2$  maior que 0,993 foi obtido, o que indica uma confirmação de que, dentro do intervalo analisado, a concentração das amostras foi de fato proporcional a corrente de pico obtida na técnica.

Em outros trabalhos envolvendo o EFBi para a análise de  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ , as concentrações analisadas foram na faixa de 5 a  $70 \mu\text{g.L}^{-1}$  para  $\text{Zn}^{2+}$ ,

$\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  utilizando  $1 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{Bi}^{3+}$  e obtendo coeficientes angulares de 0,43, 0,37 e 0,15 respectivamente (Petovar; Xhanari e Finšgar, 2017). Outro trabalho variou a concentração de 10 a  $100 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$  para o  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$  e de 20 a  $120 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$  para o  $\text{Zn}^{2+}$  utilizando  $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{Bi}^{3+}$  e obtendo coeficientes angulares de 0,098, 0,090 e 0,053 respectivamente (Wang *et al.*, 2001).

Os resultados obtidos neste trabalho condizem com a literatura no sentido do comportamento da linearidade das curvas, onde é observado que o aumento da concentração ocasiona no aumento da inclinação da reta. A faixa de concentração utilizada mostra que é possível analisar um amplo intervalo sem perda na linearidade para os três íons metálicos. Pelos limites de quantificação obtidos também é possível analisar que o método pode ser utilizado para concentrações ainda menores (Souza; Machado e Avaca, 2003).

São relatados na literatura limites de detecção ainda menores que os obtidos nesse trabalho (Kefala, 2003; Petovar; Xhanari e Finšgar, 2017), na faixa de  $0,1$  a  $1 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ , o que não é uma diferença muito grande. Um fator que pode ter afetado o LD nesse experimento são os reagentes utilizados que não são de extrema pureza, podendo conter interferentes que afetam no resultado, no entanto, ainda assim foi possível obter bons resultados.

Segundo a *World Health Organization* (2006), as concentrações máximas permitidas para água potável é de  $10 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$  para o chumbo,  $5 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$  para o cádmio e de  $3 \text{ mg.L}^{-1}$  para o zinco. Pelos limites de quantificação obtidos nesse experimento, a metodologia utilizada pode ser aplicada na análise de qualidade de águas ou ainda em outras análises que utilizam amostras mais concentradas como de resíduos de metais pesados.

### 5.3 ANÁLISE DA EFICIÊNCIA DOS AGENTES DE PRECIPITAÇÃO NA REMOÇÃO DE METAIS PESADOS EM SOLUÇÕES SINTÉTICAS

Após a realização das análises, foram calculadas as médias das eficiências de remoção dos metais chumbo, zinco e cádmio em soluções contendo dois agentes de precipitação, hidróxido de cálcio ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) e carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) em diferentes condições operacionais, tais como, tempo / agitação ( $\text{min/ rpm}$ ) (F1), pH (F2) e concentração dos agentes de precipitação ( $\text{g.L}^{-1}$ ) (F3), conforme apresentado na Tabela 10.



Tabela 10 - Remoção de metais utilizando o método de precipitação química. Concentração inicial de  $Pb^{2+} = 2,5 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $Zn^{2+} = 5,0 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $Cd^{2+} = 2,0 \text{ mg.L}^{-1}$ .

| Amostras |    |    |     | Eficiência de remoção (%) |           |           |            |           |           |
|----------|----|----|-----|---------------------------|-----------|-----------|------------|-----------|-----------|
|          |    |    |     | $Ca(OH)_2$                |           |           | $Na_2CO_3$ |           |           |
| Ensaio   | F1 | F2 | F3  | $Pb^{2+}$                 | $Zn^{2+}$ | $Cd^{2+}$ | $Pb^{2+}$  | $Zn^{2+}$ | $Cd^{2+}$ |
| 1        | 1  | 6  | 0,5 | 92,82                     | 78,04     | 41,18     | 99,58      | 92,37     | 84,42     |
| 2        | 1  | 6  | 1,0 | 98,65                     | 85,92     | 39,57     | 99,43      | 94,35     | 89,01     |
| 3        | 1  | 6  | 1,5 | 99,66                     | 89,95     | 87,55     | 98,65      | 95,16     | 87,25     |
| 4        | 1  | 8  | 0,5 | 95,02                     | 80,78     | 40,27     | 99,17      | 93,67     | 82,35     |
| 5        | 1  | 8  | 1,0 | 96,02                     | 82,84     | 33,06     | 98,48      | 94,93     | 84,72     |
| 6        | 1  | 8  | 1,5 | 99,08                     | 87,80     | 79,07     | 99,53      | 98,62     | 93,13     |
| 7        | 1  | 10 | 0,5 | 96,86                     | 85,56     | 38,46     | 100,00     | 92,83     | 86,59     |
| 8        | 1  | 10 | 1,0 | 95,76                     | 80,64     | 46,33     | 99,12      | 88,50     | 85,73     |
| 9        | 1  | 10 | 1,5 | 97,34                     | 82,86     | 48,55     | 100,00     | 95,46     | 89,26     |
| 10       | 30 | 6  | 0,5 | 93,59                     | 81,16     | 48,70     | 99,58      | 94,87     | 88,51     |
| 11       | 30 | 6  | 1,0 | 96,95                     | 89,97     | 47,84     | 98,89      | 92,65     | 82,70     |
| 12       | 30 | 6  | 1,5 | 97,79                     | 84,70     | 50,11     | 100,00     | 94,73     | 89,67     |
| 13       | 30 | 8  | 0,5 | 94,99                     | 75,91     | 39,57     | 99,61      | 90,11     | 84,32     |
| 14       | 30 | 8  | 1,0 | 96,15                     | 81,66     | 25,09     | 100,00     | 94,93     | 84,97     |
| 15       | 30 | 8  | 1,5 | 97,04                     | 83,06     | 38,71     | 99,18      | 91,65     | 85,33     |
| 16       | 30 | 10 | 0,5 | 95,88                     | 82,36     | 33,51     | 98,73      | 90,06     | 79,63     |
| 17       | 30 | 10 | 1,0 | 97,89                     | 85,33     | 58,49     | 99,36      | 95,35     | 88,78     |
| 18       | 30 | 10 | 1,5 | 97,42                     | 78,90     | 37,65     | 98,80      | 88,82     | 82,50     |

Como observado na Tabela 10, os resultados das análises de remoção dos metais ( $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Cd^{2+}$ ) utilizando soluções contendo  $Ca(OH)_2$  e  $Na_2CO_3$ , indicaram que as remoções dos íons metálicos são influenciadas pelo tempo de agitação, pH e concentração do agente precipitante. A eficiência de remoção tende a aumentar com o aumento do tempo, no entanto, podendo variar dependendo das condições específicas, incluindo o íon metálico, o agente de precipitação, o pH e a concentração do agente de precipitação (Chen *et al.*, 2009).

O íon  $\text{Pb}^{2+}$  apresenta uma tendência no aumento na eficiência de remoção com o aumento do pH, indicando que, o pH mais elevado favorece a remoção do chumbo, corroborando com a pesquisa realizada por Chen *et al.* (2009), com uma eficiência de remoção de 98% com o pH entre pH 7-11 na remoção de íons  $\text{Pb}^{2+}$ . Da mesma forma, os íons  $\text{Zn}^{2+}$ , apresentou-se também uma melhora na remoção com o aumento do pH, embora a tendência não seja tão acentuada quanto no caso do chumbo, o que também foi apresentado na pesquisa citada com 97% de remoção entre o pH 8-10. Nos estudos de Corso, Scandelai e Tavares (2015), os íons  $\text{Cd}^{2+}$  estava baixo do limite de detecção, onde não foi possível a sua quantificação. Para o cádmio, o comportamento foi menos consistente em relação ao pH, com algumas condições mostrando uma melhoria na remoção com o aumento do pH e em outras não.

A ordem de precipitação dos íons chumbo ( $\text{Pb}^{2+}$ ), cádmio ( $\text{Cd}^{2+}$ ) e zinco ( $\text{Zn}^{2+}$ ) ao serem tratados com agentes de precipitação ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$  e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) é determinado pela solubilidade dos compostos formados pela reação dos íons metálicos com os agentes de precipitação, sendo que os compostos menos solúveis precipitam primeiro. Quando analisamos os íons na forma de hidróxidos, a ordem de precipitação está de acordo com os valores  $K_{ps}$ , sendo hidróxido de chumbo ( $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ,  $K_{ps} = 3,0 \times 10^{-29}$ ), hidróxido de zinco ( $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ,  $K_{ps} = 3,0 \times 10^{-16}$ ) e hidróxido de cádmio ( $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ,  $K_{ps} = 4,5 \times 10^{-15}$ ). Da mesma forma, quando analisamos os íons na forma de carbonato, a ordem de precipitação está de acordo com os valores  $K_{ps}$ , sendo carbonato de chumbo ( $\text{PbCO}_3$ ,  $K_{ps} = 7,4 \times 10^{-14}$ ), carbonato de cádmio ( $\text{CdCO}_3$ ,  $K_{ps} = 1,8 \times 10^{-14}$ ) e carbonato de zinco ( $\text{ZnCO}_3$ ,  $K_{ps} = 1,0 \times 10^{-10}$ ).

O aumento da concentração do agente de precipitação resultou na melhoria da eficiência de remoção dos íons metálicos, principalmente dos íons chumbo e cádmio. No caso do zinco, houve aumento na eficiência de remoção com concentrações mais altas, embora as melhorias não foram tão significativas em comparação com o chumbo e o cádmio.

Para os íons chumbo, o  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  apresentou uma eficiência de remoção significativamente maior do que o  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  em todas as condições experimentais, tais como, tempo de agitação, pH e concentrações do agente de precipitação, indicando que o  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  foi mais eficaz na remoção de chumbo. Da mesma forma para os íons  $\text{Zn}^{2+}$ , o  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  apresentou uma eficiência de remoção melhor. Para íons  $\text{Cd}^{2+}$ , o  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  também apresentou melhor

eficiência em todas as condições, com algumas variações observadas de acordo com o pH e a concentração.

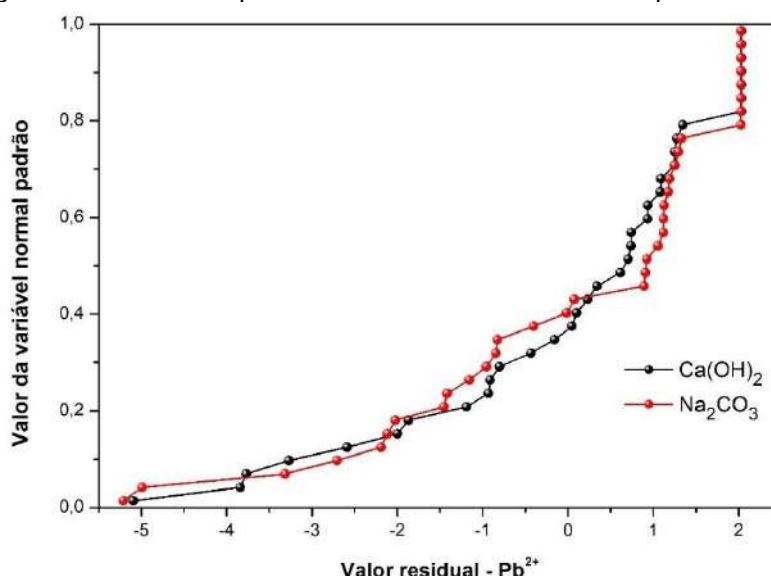
O aumento na concentração de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  levou à formação de precipitados dos íons metálicos com o íon carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), tornando-os menos solúveis ao invés de solubilizar, facilitando a sua remoção da solução (Silva, 2009). Esse mecanismo é importante para compreender as variações na remoção de metais em diferentes condições, sendo fundamental para otimizar processos de tratamento de água e outras aplicações relacionadas à separação de íons metálicos (Souto, 2009).

#### 5.4 AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA DO PROCESSO: PROBABILIDADE NORMAL DOS RESÍDUOS

A normalidade dos resíduos foi verificada pelo gráfico dos resíduos para cada íon metálico ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$ ), sendo analisado em comparação a cada agente de precipitação utilizado ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$  e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) contra o valor da variável normal padrão, a fim de confirmar os resultados obtidos estatisticamente neste estudo, onde os resíduos contém informações sobre a variabilidade não explicada.

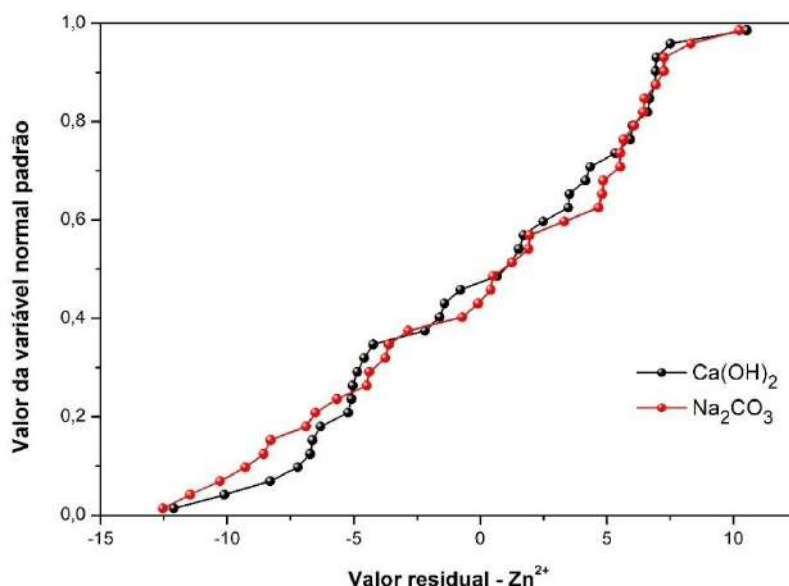
A Figura 25 apresenta o gráfico da probabilidade normal dos resíduos para o íon metálico  $\text{Pb}^{2+}$ , no qual observa que os resíduos apresentam um padrão muito próximo da normalidade para os dois agentes de precipitação, seguindo uma distribuição normal.

Figura 25 - Gráfico da probabilidade normal dos resíduos para o chumbo.



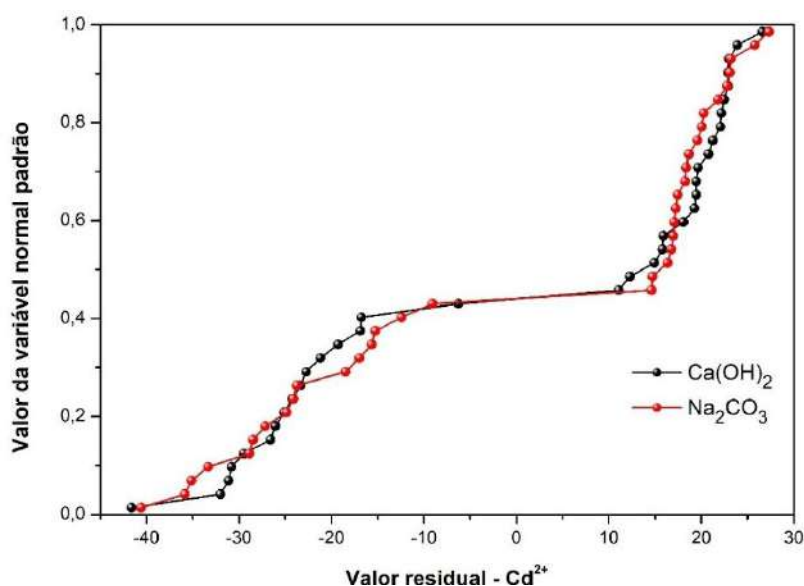
A Figura 26 apresenta o gráfico da probabilidade normal dos resíduos para o íon metálico  $\text{Zn}^{2+}$ , no qual observa-se também que os resíduos apresentam um padrão muito próximo da normalidade para os dois agentes de precipitação utilizados.

Figura 26 - Gráfico da probabilidade normal dos resíduos para o zinco.



A Figura 27 apresenta o gráfico da probabilidade normal dos resíduos para o íon metálico  $\text{Cd}^{2+}$  contra o valor da variável normal padrão, no qual foi observado que os resíduos apresentam um padrão próximo da normalidade, assim também para os dois agentes de precipitação.

Figura 27 - Gráfico da probabilidade normal dos resíduos para o cádmio.



Com base nas observações acima, é possível avaliar que o desempenho das análises para cada metal foi satisfatório, podendo verificar que quanto mais os pontos experimentais se aproximarem de uma reta com aumento proporcional, mais confiável se torna a suposição de normalidade dos resíduos.

## 5.5 QUANTIFICAÇÃO DOS METAIS

Na Tabela 11, é apresentado os resultados das análises realizadas como os valores médios (%), desvios padrão,  $F_{\text{calculado}}$  e  $F_{\text{tabelado}}$  para os diferentes agentes precipitantes  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , sobre os metais de chumbo, zinco e cádmio, sob os diferentes fatores (Fator 1, Fator 2 e Fator 3).

Nos experimentos, foi avaliado o efeito de dois agentes de precipitação em diferentes concentrações e diferentes condições operacionais para a remoção dos metais, sendo esses agentes utilizados para precipitar os metais da solução. Modificamos três variáveis distintas e analisamos como essas alterações influenciaram na eficiência de remoção dos metais (Rocha, 2013). Para avaliar a significância dessas mudanças, utilizamos os valores de  $F_{\text{calculados}}$  e os comparamos com os valores de  $F_{\text{tabelados}}$ . As médias representam os valores médios das variáveis para cada condição experimental e os desvios padrão indicam a dispersão dos dados em torno da média.

Tabela 11 - Quantificação dos metais.

| <b>Agente<br/>Precipitante</b>             | <b>Variável</b> | <b>Média (%)</b> | <b>Desvio</b> | <b><math>F_{\text{calculado}}</math></b> | <b><math>F_{\text{tabelado}}</math></b> |
|--------------------------------------------|-----------------|------------------|---------------|------------------------------------------|-----------------------------------------|
| <b><math>\text{Na}_2\text{CO}_3</math></b> | <b>Chumbo</b>   |                  |               |                                          |                                         |
|                                            | Fator 1         | 99,34            | 0,02          | 0,01                                     | 4,49                                    |
|                                            | Fator 2         | 99,34            | 0,02          | 0,004                                    | 3,68                                    |
|                                            | Fator 3         | 99,34            | 0,05          | 0,31                                     | 3,68                                    |
|                                            | <b>Zinco</b>    |                  |               |                                          |                                         |
|                                            | Fator 1         | 93,28            | 0,11          | 1,30                                     | 4,49                                    |
|                                            | Fator 2         | 93,28            | 0,82          | 1,40                                     | 3,68                                    |
|                                            | Fator 3         | 93,28            | 0,50          | 0,65                                     | 3,68                                    |
|                                            | <b>Cádmio</b>   |                  |               |                                          |                                         |
|                                            | Fator 1         | 86,05            | 0,07          | 1,34                                     | 4,49                                    |

|                     |               |       |      |       |      |
|---------------------|---------------|-------|------|-------|------|
|                     | Fator 2       | 86,05 | 0,43 | 0,31  | 3,68 |
|                     | Fator 3       | 86,05 | 0,42 | 1,93  | 3,68 |
| <hr/>               |               |       |      |       |      |
|                     | <b>Chumbo</b> |       |      |       |      |
|                     | Fator 1       | 96,61 | 0,38 | 0,20  | 4,49 |
|                     | Fator 2       | 96,61 | 0,70 | 0,09  | 3,68 |
|                     | Fator 3       | 96,61 | 0,16 | 10,17 | 3,68 |
|                     | <b>Zinco</b>  |       |      |       |      |
| Ca(OH) <sub>2</sub> | Fator 1       | 83,19 | 0,10 | 0,47  | 4,49 |
|                     | Fator 2       | 83,19 | 0,76 | 0,99  | 3,68 |
|                     | Fator 3       | 83,19 | 0,23 | 2,31  | 3,68 |
|                     | <b>Cádmio</b> |       |      |       |      |
|                     | Fator 1       | 46,32 | 4,60 | 1,30  | 4,49 |
|                     | Fator 2       | 46,32 | 4,04 | 0,70  | 3,68 |
|                     | Fator 3       | 46,32 | 5,71 | 2,50  | 3,68 |

---

Para o chumbo, a utilização do agente precipitante  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , foram obtidos valores de  $F_{\text{calculado}}$  menores do que os valores  $F_{\text{tabelado}}$  em todos os fatores, destacando que não há diferença significativa nas concentrações de chumbo nos fatores em estudo. No entanto, para  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , o Fator 3 apresenta um valor de  $F_{\text{calculado}}$  muito maior que o valor  $F_{\text{tabelado}}$ , indicando que o agente precipitante  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  teve um efeito significativo nas concentrações do chumbo (Rocha, 2013). Para o zinco e cádmio, bem como à influência dos agentes precipitantes  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , não se observa um impacto significativo nas concentrações, uma vez que os valores de  $F_{\text{calculado}}$  se mostram consistentemente inferiores aos valores  $F_{\text{tabelado}}$  em todos os fatores.

Os resultados indicam que o agente precipitante  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , especialmente sob o Fator 3, tem um efeito significativo nas concentrações de chumbo. O zinco e o cádmio apresentam resultados de  $F_{\text{calculado}}$  maior em relação ao  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , porém, não obtendo efeito significativo. Ambos os agentes precipitantes mostram diferenças significativas nas médias para os três metais. Os metais respondem de maneira diferente aos agentes precipitantes e condições experimentais.

Observa-se na Tabela 12, os resultados obtidos a partir da análise multivariada para os analitos (chumbo, zinco e cádmio), sendo representado pela taxa de remoção, desvio padrão,  $F_{\text{calculado}}$  e  $F_{\text{tabelado}}$ . Esses resultados são fundamentais para compreender a avaliação da eficiência do processo de remoção e verificar se as diferenças observadas na remoção de cada analito são estatisticamente significativas (Montgomery; Runger, 2021).

Tabela 12 - Resumo da análise multivariada.

| <b>Analitos</b> | <b>Média (%)<br/>remoção</b> | <b>Desvio<br/>padrão</b> | <b><math>F_{\text{calculado}}</math></b> | <b><math>F_{\text{tabelado}}</math></b> |
|-----------------|------------------------------|--------------------------|------------------------------------------|-----------------------------------------|
| Chumbo          | 97,97                        | 0,65                     | 38,90                                    | 4,13                                    |
| Zinco           | 88,24                        | 0,59                     | 84,15                                    | 4,13                                    |
| Cádmio          | 66,18                        | 6,10                     | 113,05                                   | 4,13                                    |

Observa-se que para os três analitos (chumbo, zinco e cádmio), os valores de  $F_{\text{calculado}}$ , respectivamente (38,90, 84,15 e 113,05) são significativamente maiores do que os valores de  $F_{\text{tabelado}}$  de 4,13, indicando que os fatores estudados, como tempo de precipitação, pH e concentração do agente de precipitação, exercem uma influência estatisticamente significativa. Destacando assim, a importância da análise estatística na avaliação da eficácia do processo de remoção desses metais (Galdámez, 2012).

Ressalta-se que o chumbo apresentou a maior eficiência de remoção com 97,97%, seguido pelo zinco com 88,24% e cádmio apresentando 66,18%, sendo a taxa média de remoção representada pela eficiência do processo de remoção para cada analito. Tendo o desvio padrão avaliando a dispersão dos dados, assim, quanto maior o desvio, maior a variabilidade nos resultados da remoção, o cádmio apresenta o maior desvio com 6,10, o que indica uma maior variabilidade nos resultados de remoção em comparação com o chumbo (0,65) e o zinco (0,59). Portanto, é essencial controlar rigorosamente esses fatores para otimizar as concentrações de interesse, especialmente em contextos industriais ou ambientais onde a presença desses metais pesados requer monitoramento e controle de cuidados

Após determinar a melhor condição operacional para a remoção de metais pesados, procedemos à análise de voltametria de onda quadrada por redissolução anódica no lixiviado coletado. Uma vez que os níveis de metais

estavam abaixo do limite de detecção, o material foi intencionalmente contaminado com a solução de metais para avaliar a eficiência do tratamento, bem como os interferentes pelo método proposto e, em seguida, foi realizada a análise.

A Tabela 13 apresenta os resultados da eficiência de remoção encontrados através da análise de 95 mL do lixiviado contaminado com 5 mL da solução de metais  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Cd^{2+}$ .

Tabela 13 - Eficiência do processo de precipitação para remoção dos metais. Concentração inicial de  $Pb^{2+} = 2,5 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $Zn^{2+} = 5,0 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $Cd^{2+} = 2,0 \text{ mg.L}^{-1}$ .

| Amostra                       | Eficiência de remoção (%) |           |           |
|-------------------------------|---------------------------|-----------|-----------|
|                               | $Pb^{2+}$                 | $Zn^{2+}$ | $Cd^{2+}$ |
| Lixiviado + solução de metais | 99,62                     | 99,20     | 93,58     |

Todos os íons metálicos ( $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Cd^{2+}$ ) foram efetivamente removidos da amostra, com porcentagens de solubilização superiores a 90% para todos eles, contudo é possível concluir que o processo de remoção foi eficiente na remoção desses metais da amostra. Foi observado que o  $Pb^{2+}$  apresentou a maior porcentagem de remoção (99,62%), seguido pelo  $Zn^{2+}$  (99,20%) e, por último, o  $Cd^{2+}$  (93,58%). O chumbo foi o metal mais facilmente solubilizado no tratamento, seguido pelo zinco e, por fim, o cádmio. Essa diferença na solubilidade está relacionada à natureza química dos metais e às condições do processo de remoção.

A Tabela 14 apresenta os valores estabelecidos pela Resolução 430/2011 Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, que dispõe sobre as condições, padrões e diretrizes para o lançamento de efluentes e o resultado obtido no tratamento do lixiviado do aterro de Seropédica.



Tabela 14 - Valores estabelecidos pelo CONAMA e resultados experimentais.

| Amostra                                               | [C]<br>g/L | Parâmetros (mg.L <sup>-1</sup> ) |                  |                  |
|-------------------------------------------------------|------------|----------------------------------|------------------|------------------|
|                                                       |            | Pb <sup>2+</sup>                 | Zn <sup>2+</sup> | Cd <sup>2+</sup> |
| Conama 430 (Brasil, 2011)                             | -          | 0,5                              | 5,0              | 0,2              |
| Lixiviado Seropédica OH <sup>-</sup>                  | 0,5        | 0,079                            | 0,722            | 1,026            |
|                                                       | 1,0        | 0,034                            | 0,502            | 0,830            |
|                                                       | 1,5        | 0,009                            | 0,503            | 0,249            |
| Lixiviado Seropédica (CO <sub>3</sub> ) <sup>2-</sup> | 0,5        | 0,0                              | 0,317            | 0,230            |
|                                                       | 1,0        | 0,0                              | 0,233            | 0,220            |
|                                                       | 1,5        | 0,0                              | 0,069            | 0,138            |

Os resultados obtidos demonstraram que a abordagem empregada foi eficaz na remoção dos metais analisados, apresentando eficiência consistente para Zn<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup> em todas as condições testadas, sendo observada na Tabela 14.

No entanto, em relação Cd<sup>2+</sup>, a eficiência do método foi observada apenas em uma das condições experimentais avaliadas. Apesar disso, o desempenho obtido para Zn<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup> reforça a viabilidade da metodologia no atendimento aos limites estabelecidos pela CONAMA 430/2011 para esses elementos, indicando seu potencial como alternativa viável para o tratamento de efluentes contendo metais pesados.

Na pesquisa de Nagashima *et al.* (2009), foi observada uma eficiência na remoção total de 68,82% para o zinco, portanto para o chumbo os valores encontraram-se acima das condições e padrões estabelecidos pela CONAMA 430/2011. A ocorrência de chumbo nas amostras coletadas pode estar associada à presença de pilhas e baterias, canos de antigos sistemas de distribuição de água, inúmeras ligas, tintas, tabacos, vidros, que foram dispostos no aterro sanitário, já o cádmio não foi detectado. Nos estudos de Moraes *et al.* (2022), o cádmio não foi detectado, zinco e chumbo foram detectados.

Nos estudos de Ferraz (2014), obteve-se uma eficiência de remoção para o zinco de 80% - 90%, com a utilização de cal pelo processo de decapagem de ar.

Ghosh, Samanta e Ray (2011) realizaram ensaios utilizando zinco proveniente de água residual e utilizando cal (CaO) como agente precipitante. O pH variou de 8-12. A remoção mais eficiente de zinco (99,3%) foi obtida na faixa de pH de 9-10, formando o precipitado de  $\text{Zn(OH)}_2$  insolúvel. A remoção de zinco aumentou em pH 10 devido à baixa solubilidade do  $\text{Zn(OH)}_2$  formado. Acima do pH 10, a remoção diminuiu devido à formação das espécies negativas solúveis predominantes  $\text{Zn(OH)}^{3-}$  e  $\text{Zn(OH)}_4^{2-}$ .

Essa análise é relevante em um contexto ambiental, especialmente quando se trata de resíduos industriais ou de mineração, onde a remoção pode ser um dos processos que resultam na liberação desses metais para o meio ambiente. Metais como o chumbo, o zinco e o cádmio podem ser prejudiciais ambientalmente e perigosos quando liberados em grandes quantidades, devido aos seus efeitos tóxicos. Com base nos resultados, é possível que medidas de controle ambiental sejam permitidas para evitar a liberação descontrolada desses metais no ambiente. Podendo envolver o tratamento do lixiviado antes de ser descartado, a fim de remover ou reduzir a concentração desses metais em níveis seguros (Fernández *et al.*, 2015).

Desta forma, foi possível observar que as variáveis que influenciaram de forma significativa no processo de remoção dos metais foram pH e concentração do agente de precipitação, respectivamente. Não foi verificada influência significativa no processo do fator tempo e agitação nos níveis estudados.

## 5.6 OUTROS PARÂMETROS DE CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO LIXIVIADO

Os resultados apresentados na Tabela 15, referem-se a três análises distintas realizadas no lixiviado. Foram realizadas com o lixiviado bruto, o lixiviado tratado com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e o lixiviado tratado com  $\text{Ca(OH)}_2$ . Os parâmetros avaliados incluem condutividade, demanda química de oxigênio (DQO), carbono orgânico total (COT), nitrogênio amoniacal total (NAT) e absorção a 254 nm.

Tabela 15 - Caracterização físico-química do lixiviado bruto e lixiviado tratado com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  do aterro de Seropédica.

| Parâmetros                                               | Amostras        |                                      |                                      |
|----------------------------------------------------------|-----------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
|                                                          | Lixiviado Bruto | Lixiviado + $\text{Na}_2\text{CO}_3$ | Lixiviado + $\text{Ca}(\text{OH})_2$ |
| Condutividade (mS/cm)                                    | 17,09           | 15,04                                | 14,96                                |
| Demanda Química de Oxigênio (DQO) ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) | 3125            | 2763                                 | 2838                                 |
| Carbono Orgânico Total (COT) ( $\text{mg.L}^{-1}$ )      | 715             | 669                                  | 642                                  |
| Nitrogênio Amoniacal Total (NAT) ( $\text{mg.L}^{-1}$ )  | 191,5           | 103,5                                | 71,8                                 |
| Absorbância 254 nm                                       | 24,6            | 22,3                                 | 23,5                                 |

A condutividade é uma medida da capacidade de um líquido conduzir corrente elétrica através de substâncias dissolvidas que se dissociam em ânions e cátions (Silva, 2017; Souto, 2009). Neste contexto, o tratamento com os diferentes agentes de precipitação foi na faixa de 88,00% a 87,54%, pois ambos reduziram a condutividade em relação ao lixiviado bruto, apresentando respectivamente: Lixiviado Bruto (17,09 mS/cm), Lixiviado +  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (15,04 mS/cm) e Lixiviado +  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (14,96 mS/cm).

Para Moravia (2010), a DQO é uma medida da quantidade de substâncias químicas que podem ser oxidadas no lixiviado. Ambos os agentes de precipitação apresentaram redução na DQO, diminuindo uma redução na concentração de matéria orgânica presente no lixiviado, obtendo assim um resultado de 88,42% a 90,82% de remoção, pois a redução da DQO é essencial para a diminuição da poluição. Os resultados apresentados foram: Lixiviado Bruto (3125  $\text{mg.L}^{-1}$ ), Lixiviado +  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (2763  $\text{mg.L}^{-1}$ ) e Lixiviado +  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (2838  $\text{mg.L}^{-1}$ ). Da mesma forma que o DQO, a redução do COT também foi observada com ambos os agentes de precipitação, indicando que foram eficazes na remoção de matéria orgânica do lixiviado (MODESTO, 2021), obtendo um resultado de 89,79% a 93,57%, apresentando respectivamente: Lixiviado Bruto (715  $\text{mg.L}^{-1}$ ), Lixiviado +  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (669  $\text{mg.L}^{-1}$ ) e Lixiviado +  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (642  $\text{mg.L}^{-1}$ ).

Segundo Gomes *et al.* (2018), os agentes de precipitação tiveram um impacto significativo na redução do teor de nitrogênio amoniacal total, sendo importante, pois o amoníaco é um poluente comum em lixiviados e podendo causar sérios problemas ambientais. Desta forma os seguintes resultados foram obtidos: Lixiviado Bruto ( $191,5 \text{ mg.L}^{-1}$ ), Lixiviado +  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ( $103,5 \text{ mg.L}^{-1}$ ) e Lixiviado +  $\text{Ca(OH)}_2$  ( $71,8 \text{ mg.L}^{-1}$ ), com uma redução de nitrogênio amoniacal total em relação do lixiviado bruto de 37,49% a 54,05%.

A análise da absorbância é importante na gestão da qualidade da água e na preservação do meio ambiente, permitindo a detecção, identificação e controle de impurezas nos efluentes (Paixão Filho, 2017). No presente estudo, os agentes de precipitação reduziram os valores da absorbância, o que está em consonância com a redução do COT e da DQO, evidenciando a precisão nos resultados encontrados, obtendo 90,65% a 95,53% de redução em relação ao lixiviado bruto. A partir disso, foram obtidos os seguintes resultados: Lixiviado Bruto (24,6), Lixiviado +  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ : (22,3) e Lixiviado +  $\text{Ca(OH)}_2$  (23,5).

Contudo, Souto (2009) afirma que os resultados indicaram que tanto a utilização do carbonato de sódio quanto o hidróxido de cálcio têm um impacto satisfatório no tratamento do lixiviado. Ambos os agentes de precipitação ajudaram a reduzir a condutividade, a DQO, o COT, o NAT e a absorbância a 254 nm, apontando que eles são eficazes na remoção de impurezas e matéria orgânica presente no lixiviado. Esses resultados são promissores para a gestão ambiental e o tratamento de resíduos líquidos em locais de disposição de resíduos.

## 6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Esta dissertação teve como objetivo principal avaliar a eficiência da remoção de metais pesados, incluindo zinco, cádmio e chumbo, do lixiviado de aterro sanitário por meio de precipitação química. Os objetivos específicos foram alcançados por meio de uma abordagem abrangente, que incluiu a quantificação da taxa de remoção, a análise da influência de variáveis operacionais, o desenvolvimento e aplicação da técnica analítica de voltametria de onda quadrada por redissolução anódica, e a validação estatística dessa técnica.

A utilização dos agentes de precipitação hidróxido de cálcio e carbonato de sódio resultou em taxas de remoção eficazes para os metais pesados estudados. O chumbo foi especialmente bem removido, atingindo uma taxa de 97,97%, seguido pelo zinco com 88,24% e cádmio com 66,18%. A escolha dos agentes precipitantes e suas concentrações demonstrou ser fundamental para o sucesso do processo de remoção.

A investigação da influência de variáveis como tempo de reação, agitação, pH e concentração dos agentes de precipitação apresentaram informações importantes. O pH, em particular, mostrou ser um fator crítico, com a alcalinidade proporcionada pelo hidróxido de cálcio e carbonato de sódio desempenhando um papel significativo na eficácia do processo de remoção.

A técnica analítica de voltametria de onda quadrada por redissolução anódica foi desenvolvida e aplicada com sucesso para a quantificação dos metais pesados. Os resultados obtidos foram consistentes e permitiram uma análise precisa das concentrações de zinco, cádmio e chumbo no lixiviado.

A validação estatística da técnica de voltametria confirmou sua confiabilidade para a quantificação dos metais pesados. Os valores de  $R^2$  superiores a 0,993 indicaram uma correlação positiva entre as concentrações das amostras e as correntes de pico obtidas, validando assim a técnica para o escopo do estudo.

Os resultados obtidos neste estudo sugerem que a precipitação química usando carbonato de sódio, apresenta-se como um método eficaz para a remoção de metais pesados do lixiviado de aterro sanitário. A combinação desta técnica com a voltametria de onda quadrada por redissolução anódica se mostrou robusta, oferecendo uma metodologia integrada para avaliação e monitoramento da qualidade do lixiviado.

Com base nos resultados e conclusões obtidos neste estudo, algumas perspectivas futuras podem ser consideradas para aprimorar ainda mais o entendimento e a eficácia das práticas de remoção de metais pesados do lixiviado de aterro sanitário:

Explorar e comparar outros agentes de precipitação pode enriquecer a compreensão das opções disponíveis. A investigação de novos agentes químicos ou combinações de agentes pode oferecer alternativas ou aprimoramentos à eficiência da precipitação química.

Além da remoção dos metais pesados, é fundamental avaliar a toxicidade residual do lixiviado tratado. Estudos toxicológicos podem ser conduzidos para garantir que os resíduos gerados pelo processo de remoção não apresentem riscos ambientais significativos.

A validação das técnicas em escala piloto ou industrial é essencial para garantir a viabilidade e a eficácia das práticas propostas em condições do mundo real. Essa fase de implementação prática permitiria ajustes finos e adaptações necessárias.

Além dos aspectos técnicos e ambientais, é importante realizar estudos de viabilidade econômica para avaliar a sustentabilidade financeira das práticas propostas em comparação com outros métodos de tratamento de lixiviado.

Ao abordar essas perspectivas futuras, será possível aprimorar a eficiência e a sustentabilidade das práticas de remoção de metais pesados em aterros sanitários, contribuindo para a gestão ambiental responsável e para a mitigação dos impactos associados aos resíduos sólidos urbanos.

## REFERÊNCIAS

\_\_\_\_\_. Resolução CONAMA n° 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamentos de efluentes, complementa e altera a Resolução CONAMA n° 357, de 17 de março de 2005. **Diário Oficial da União**. Brasil, 2011. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 05 abr. 2023.

\_\_\_\_\_. NBR 10.004-1:2024. **Resíduos sólidos – Classificação. Parte 1: Requisitos de Classificação**. Rio de Janeiro, 2024.

\_\_\_\_\_. NBR 15469: 2021. **Ecotoxicologia - Coleta, preservação e preparo de amostras**. Rio de Janeiro, 2021.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry. ATSDR's 2022 **Substance Priority List**. Disponível em: <https://www.atsdr.cdc.gov/spl/#2017spl>. Acesso em: 10 mar. 2023.

ALMEIDA, Í. G.; DORNELAS, K. C.; SCHNEIDER, R. M.; BONGIOVANI, M. C. Avaliação da toxicidade de efluente de aterro sanitário utilizando semente de alface *Lactuca sativa*. **Revista Ibero Americana de Ciências Ambientais**, v.13, n.3, p.163-172, 2022. DOI 10.6008/CBPC2179-6858.2022.003.0013.

ANA. Agência Nacional de Águas. **Guia Nacional de coleta e preservação de amostras**: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos / Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, São Paulo: CETESB; Brasília, 2011.

APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 22th. Ed. USA, APHA, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT NBR 10.004: **Resíduos sólidos - Classificação**. Rio de Janeiro/RJ, 2004.

ASSUBAIE, F. N. Assessment of the levels of some heavy metals in water in Alahsa Oasis farms, Saudi Arabia, with analysis by atomic absorption spectrophotometry. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 8, n. 2, p. 240–245, mar. 2015. DOI 10.1016/j.arabjc.2011.08.018.

BALLÃO, M. de C. R. **Avaliação espaço-temporal da qualidade do lixiviado do aterro sanitário de Curitiba-PR após tratamento por sistema de raízes**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2022.

BENOFF S.; JACOB A.; HURLEY IR. Male infertility and environmental exposure to lead and cadmium. **Hum Reprod Update**, v. 6, n. 2, p. 107–121, 1 mar. 2000. DOI 10.1093/humupd/6.2.107.

BIZIUK, M.; KUCZYNSKA, J. Mineral components in foods. Mineral components in food - Analytical applications. New York: **CRC Press/Taylor & Francis Group**, p. 1 - 31, 2007.

BORBA, P. F. de S.; MARTINS, E. M.; CORREA, S. M.; RITTER E. Greenhouse gases emissions from a landfill in Rio de Janeiro. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.23, n.1, p. 101-111, 2018. DOI 10.1590/S1413-41522018167438.

BRASIL. Lei nº 12.305 de 2 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos, altera a Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998 e dá outras providências. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 2010.

CAGNI, G. S.; PRAZERES, J. A.; LEAL, D.; CONSTANTIN, P. P.; SOUSA, C.; SILVA, C. R.; CONTE, H. Bioindicator Organisms of Heavy Metals: a review. **Ibero-American Journal of Environmental Sciences**, v.13, n.1, p.179-194, 2022. DOI 10.6008/CBPC2179-6858.2022.001.0015.



CARDOSO, L. M.; MAINIER, F. B.; ITABIRANO, J. A. P. Analysis Voltammetry of Cyanide and Process Electrolytic Removal of Cyanide in Effluents. **American Journal of Environmental Engineering**, v. 4, n. 6, p. 182 -188, 2014.

CASTILHOS JR. A. B. (Coordenador). **Resíduos sólidos urbanos: aterro sustentável para municípios de pequeno porte**. Rio de Janeiro: ABES, RiMa, 294 p.: il. Projeto PROSAB. 2003.

CHEN, Q. *et al.* Precipitation of heavy metals from wastewater using simulated flue gas: Sequent additions of fly ash, lime and carbon dioxide. **Water Research**, v. 43, n. 10, p. 2605 - 2614, jun. 2009.

CORSO, B. L.; SCANDELA, A. P. J.; TAVARES, C. R. G. Processos oxidativos avançados: remoção de metais em lixiviado de aterro sanitário com O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> e O<sub>3</sub>/ZnO. **Química em Iniciação Científica**. Campinas, 2015.

DRAGHICI, C. *et al.* Heavy Metals Determination in Environmental and Biological Samples. **Environmental Heavy Metal Pollution and Effects on Child Mental Development**, p. 145–158, 27 out. 2010. DOI 10.1007/978-94-007-0253-0\_9.

DOBKE, D.; MARTINEZ, J. F.; BETEMPS G. R.; SANCHES FILHO, P. J. Determinação de metais pesados em suco de uvas por espectrometria de absorção atômica em chama - F AAS. **Revista Thema**, v. 17, n. 1, p. 114 - 123, 29 abr. 2020.

DUFFUS, J H. "Heavy Metals" - A Meaningless Term? (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 74, n. 5, p. 793 - 807, 2002.

ECONOMOU, A. Bismuth-film electrodes: recent developments and potentialities for electroanalysis. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 24, n. 4, p. 334 - 340, 2005. DOI 10.1016/j.trac.2004.11.006.

EL SUCCARY, S.A.A. *et al.* A study on the applicability of bismuth film plated carbon paste electrodes in highly alkaline media. **Scientific papers of the**

**University of Pardubice. Series A. Faculty of Chemical Technology**, v. 9, p. 5 -17, 2003.

FERNÁNDEZ, Z. H. *et al.* Application of Cold Vapor-Atomic Absorption (CVAAS) Spectrophotometry and Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry methods for cadmium, mercury and lead analyses of fish samples. Validation of the method of CVAAS. **Food Control**, v. 48, p. 37- 42, fev. 2015. DOI 10.1016/j.foodcont.2014.05.056.

FERRAZ, F. de M. **Estudo de Tratabilidade dos Lixiviados de Aterros Sanitários – Ênfase no Tratamento Consorciado com Sanitário em Sistemas Aeróbios**. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo. São Carlos, 2014.

FILLIBEN, J. J. The Probability Plot Correlation Coefficient Test for Normality. **Technometrics**, v. 17, n. 1, p. 111 -117, 2012.

FU, F.; WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 3, p. 407 - 418, mar. 2011. DOI 10.1016/j.jenvman.2010.11.011.

FUJII, E. H. *et al.* Granulometric composition of the upflow filter for post-treatment of landfill leachate. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, 2019. DOI 10.1590/S1413-41522019185213.

GALDÁMEZ, E. V. C. **Aplicação das Técnicas de Planejamento e Análise de Experimentos na Melhoria da Qualidade de um Processo de Fabricação de Produtos Plásticos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) - Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo. São Carlos, 2012.

GHOSH, P.; SAMANTA, A. N.; RAY, S. Reduction of COD and removal of  $Zn^{2+}$  from rayon industry wastewater by combined electro-Fenton treatment and

chemical precipitation. **Desalination**, v. 266, n. 1-3, p. 213 - 217, jan. 2011. DOI 10.1016/j.desal.2010.08.029.

GOMES, N. A. *et al.* Influence of physical-chemical parameters on the composition of toxic constituents in landfill leachate. **Revista Matéria**, v.23, n.03, 18 out. 2018. DOI 10.1590/S1517-707620180003.0489.

GUIMARÃES, P. R. B. **Métodos quantitativos estatísticos**. 2ª ed. Curitiba: IESDE Brasil S.A., 2018.

HEO, J. H.; KHO, Y. W.; SHIN, H.; KIM, S.; KIM, T. Regression equations of probability plot correlation coefficient test stadistics from several probability distributions. **Journal of Hydrology**, Silsoe, v. 355, n. 2, p. 1 - 15, 2008. DOI 10.1016/j.jhydrol.2008.01.027.

HU, H. Human health and heavy metals. **Life Support: The Environment and Human Health; MIT Press: Cambridge, MA, USA**, p. 65, 2002.

KEFALA, G. A study of bismuth-film electrodes for the detection of trace metals by anodic stripping voltammetry and their application to the determination of Pb and Zn in tapwater and human hair. **Talanta**, v. 61, n. 5, p. 603 - 610, 2003. DOI 10.1016/S0039-9140(03)00350-3.

KICH, M.; BÖCKEL, W. J. Análise de óleos e graxas em efluentes por espectrofotometria. **Estação Científica (UNIFAP)**, v. 7, n. 3, p. 61, 2017. DOI 10.18468/estcien.2017v7n3.

KJELDSSEN, P.; BARLAZ, MA; ROOKER, AP; BAUN, A., LEDIN, A.; CHRISTENSEN, TH. Composição atual e de longo prazo do lixiviado de aterro sanitário de RSU: uma revisão. **Críticas em ciência e tecnologia ambiental**, v. 32, p. 297-336. 2002. DOI 10.1080/10643380290813462.

LEITE, B. J.; ZIMMERMANN, N. E. K.; FERREIRA, V. L. D. Utilização de estatística multivariada para análise de fatores físico-químicos do lodo de uma

estação de tratamento de água do Rio Grande do Sul. **Ciência e Natura**, v. 43, p. e7, 2022. DOI 10.5902/2179460X66990.

LIMA, C. A. **Determinação Eletroanalítica Do Hormônio Progesterona Em Fármacos Utilizando Eletrodo De Filme De Bismuto**. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Santa Catarina Florianópolis, 2012.

LIMAVERDE FILHO, A. M.; SILVA, L. A. Estudo de Tratamentos Aplicados a Lixiviado de Aterros Sanitários. **Boletim do Observatório Ambiental Alberto Ribeiro Lamego**, p. 118-130, 27 jun. 2019. DOI 10.19180/2177-4560.v13n12019.

MATIAS, G. A.; MOTTA SOBRINHO, M. A. da. Treatment and refunctionalization of soil contaminated by leachate of landfill. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.25, n.5, p. 677-689, 2020. DOI 10.1590/S1413-4152202020190108.

MIOT, H. A. Avaliação da normalidade dos dados em estudos clínicos e experimentais. **Jornal vascular brasileiro**, v. 16, n. 2, p. 88 - 91, 2017. DOI 10.1590/1677-5449.041117.

MODESTO, F.A. **Avaliação das características de lixiviados de aterros sanitários do estado de minas gerais e análise de wetlands naturais como alternativa de pós-tratamento**. Dissertação (Mestrado em Gestão e Regulação de Recursos Hídricos) - Universidade Federal de Itajubá. Minas Gerais, 2021.

MOHAN, S. V.; NITHILA, P.; REDDY, S. J. Estimation of heavy metals in drinking water and development of heavy metal pollution index. **Journal of Environmental Science and Health. Part A: Environmental Science and Engineering and Toxicology**, v. 31, n. 2, p. 283 - 289, 1996.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. **Estatística Aplicada e Probabilidade para Engenheiros**. 7ª Edição, LTC, 2021.

MORAES, D. *et al.* Environmental effects of leachate extracts from reclaimed asphalt pavement: determination of metals, polycyclic aromatic hydrocarbon and acute toxicity to *Daphnia magna*. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 27, n. 5, p. 929 - 937, out. 2022. DOI 10.1590/S1413-415221200283.

MORAIS, S.; COSTA, F.; PEREIRA, M. "Heavy metals and human health." Environmental Health-Emerging Issues and Practice. **InTech**, 2012.

MORAVIA, W. G. **Avaliação do tratamento de lixiviado de aterro sanitário através de processo oxidativo avançado conjugado com sistema de separação por membranas**. Tese (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Escola de Engenharia da UFMG. Belo Horizonte, 2010.

MOSCHEM, J. da C.; GONÇALVES, P. R. Impact of Heavy Metals: An Analysis of Biochemical and Cellular Effects. **Health and Biosciences**, v.1, n.2, ago. 2020.

NAGASHIMA, L. A; BARROS JÚNIOR, C. de; SILVA, C. A. da; FUJIMURA, A. S. Avaliação dos níveis de metais pesados em efluente líquido percolado do aterro sanitário de Paranavaí, Estado do Paraná, Brasil. **Acta Scientiarum. Health Science**, v. 31, n. 1, 7 maio 2009. DOI 10.4025/actascihealthsci.

NASCENTES, A. L. *et al.* Avaliação da toxicidade de lixiviado de aterro sanitário utilizando germinação de sementes de milho. **Revista de Estudos Ambientais**, v. 21, n. 2, p. 20, 15 abr. 2020. DOI 10.7867/1983-1501.2019v21n2.

NASCIMENTO, R. C. *et al.* Determinação de metais traço em lixiviado gerado no processo de aterramento de resíduos urbanos da cidade do Rio de Janeiro. *In: Congresso Brasileiro de Química*. Rio Grande do Norte, 54, 2014. ISBN 978-85-85905-10-1.

OLIVEIRA, E. G. de *et al.* Avaliação da toxicidade de microrganismos anaeróbios e aeróbios de lixiviado de aterro sanitário e do efluente produzido

pelo processo fenton. **Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais**, v. 12, n. 8, p. 198 - 210, 22 ago. 2021. DOI 10.6008/CBPC2179-6858.2021.008.0019.

PACHECO, W. F.; SEMAAN, F. S.; ALMEIDA, V. G. K.; RITTA, A. G. S. L.; AUCÉLIO, R. Q. Voltammetry: A Brief Review About Concepts. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 4, 2013. ISSN 198-6835.

PAIXÃO FILHO, J. L. da. **Lixiviado de aterro sanitário**: alternativas de tratamento para o cenário brasileiro. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo. Campinas, 2017.

PETOVAR, B.; XHANARI, K.; FINŠGAR, M. A detailed electrochemical impedance spectroscopy study of a bismuth-film glassy carbon electrode for trace metal analysis. **Analytica Chimica Acta**, v. 1004, p. 10 - 21, 2017.

PLUM, L.; RINK, L.; HAASE, H. The Essential Toxin: Impact of Zinc on Human Health. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 7, n. 4, p. 1342 - 1365, 2010.

REIS, J. M. Dos *et al.* Técnicas de remoção de metais de águas residuárias: uma revisão de literatura. **Research, Society and Development**, v. 11, n. 2, p. e5251126100, 4 fev. 2022. DOI 10.33448/rsd-v11i2.26100.

RIBEIRO, M. M. M. S. *et al.* Accumulation of heavy metals and alterations of the physical and chemical properties of the litoral dunes, **Geociências**, v. 37, n. 3, p. 543 - 553, São Paulo, UNESP, 2018. DOI 10.5016/geociencias.v37i3.

ROCHA, E. E. M da. **Precipitação química associada aos processos de tratamento de lixiviados**. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2013.

ROCHA, T. M. **Determinação das concentrações dos metais cádmio, chumbo e mercúrio na área do lixão desativado de Buriticupu, MA.**

Dissertação (Mestrado em Ciências) – Fundação Oswaldo Cruz, Escola Nacional de Saúde Pública Sergio Arouca. Rio de Janeiro, 2016.

RODRIGUES, M. C. **Tratamento eletrolítico de lixiviado de aterro sanitário**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2007.

SALEM, H. M.; EWEIDA, A.; FARAG, A. Heavy metals in drinking water and their environmental impact on human health. **ICEHM2000, Cairo University, Egypt**, p. 542 - 556, 2000.

SANTOS, A dos S. *et al.* Análise da viabilidade da construção de um aterro sanitário no município de rancharia (sp) por meio de engenharia econômica. **Colloquium Exactarum**, v. 12(1), p. 73-85. 2020. DOI 10.5747/ce.2020.

SHETTY, A.; GOYAL, A. Total organic carbon analysis in water – A review of current methods. **Materials Today: Proceedings**, v. 65, p. 3881–3886, 1 jan. 2022. DOI 10.1016/j.matpr.

SILVA, F. B. da. **Tratamento combinado de lixiviados de aterros sanitários**. Rio de Janeiro. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2009.

SILVA, P. N. **Avaliação do processo de coagulação/floculação aplicado ao lixiviado do Aterro Sanitário de Seropédica, com ênfase na redução da ecotoxicidade**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2017.

SKOOG, D. A. *et al.* **Fundamentos de química analítica**. Tradução da 9ª Edição norte-americada, São Paulo: Cengage Learning, 2015.

SOUTO, G. D. de B. **Lixiviado de aterros sanitários brasileiros – estudo de remoção do nitrogênio amoniacal por processo de arraste com ar (“stripping”)**. 2009. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) - Universidade de São Carlos. São Carlos, 2009.

SOUZA, D.; MACHADO, S.; AVACA, L. Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: aspectos teóricos. **Química Nova**, v. 26, n. 1, p. 81 - 89, 2003. DOI 10.1590/S0100-40422003000100015.

TELLES, C.A.S. **Processos combinados para o tratamento de lixiviado de aterro sanitário**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2010.

VANHAECKE, F.; KÖLLENSPERGER, G. 5.3 Detection by ICP-Mass Spectrometry. **Handbook of elemental speciation: techniques and methodology**, v. 1, p. 281, 2003. ISBN: 0-471-49214-0.

VIEIRA, R. M.; SOUZA, D. H.; GODE, J. N.; BITTAR, B. D.; TREVISAN, V.; SKORONSKI, E. Avaliação do desempenho operacional de uma estação de tratamento de lixiviado de aterro sanitário. **Revista Ibero Americana de Ciências Ambientais**, v.11, n.1, p.131 - 145, 2020. DOI 10.6008/CBPC2179-6858.2020.001.0013.

WANG, J. *et al.* Insights into the anodic stripping voltammetric behavior of bismuth film electrodes. **Analytica Chimica Acta**, v. 434, n. 1, p. 29 - 34, abr. 2001.

WANG, J. **Analytical Electrochemistry**. [s.l.] John Wiley & Sons, 2006.

World Health Organization. Guidelines for drinking-water quality: recommendations. Vol. 1. 3 ed. **World Health Organization**, 2006.

YANG, D. *et al.* Investigation of Copper (II) Interference on the Anodic Stripping Voltammetry of Lead (II) and Cadmium (II) at Bismuth Film Electrode. **Electroanalysis**, v. 25, n. 12, p. 2637 - 2644, 12 nov. 2013.