

# REVISTA AIDIS

de Ingeniería y Ciencias Ambientales:  
Investigación, desarrollo y práctica.

## REMOÇÃO DE METAIS EM RESÍDUOS DE ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

\*Willian Ribeiro Ide <sup>1</sup>  
Carlos Nobuyoshi Ide <sup>1</sup>  
Bruno Gabriel Lucca <sup>1</sup>  
Jonas de Sousa Correa <sup>1</sup>  
Maria Lúcia Ribeiro <sup>1</sup>

### METALS REMOVAL IN WASTE OF ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY

Recibido el 29 de febrero de 2016; Aceptado el 22 de abril de 2016.

#### Abstract

*The laboratory effluents are sources of contamination that contribute to serious environmental impacts, mostly liquid waste containing heavy metals. This work proposes several treatment methods that aim the removal of metals present in waste of Atomic Absorption Spectrometry. The proposed methods based on reactions of chemical precipitation, coagulation/flocculation and adsorption. Among the treatments performed, the Treatment 4 (pH adjustment and application of 100 mg.L<sup>-1</sup> of aluminum sulfate), in the initial pH 8, was the most appropriate for the waste treatment in question, as in economic terms as in the production of solid waste and environmental legislation. However, the post-treatments with activated carbon, were those with the highest performance in removing for all the analyzed metals. These treatments are more expensive and produce much more solid waste, though.*

**Keywords:** Activated Carbon Adsorption, Coagulation/Flocculation, chemical precipitation.

<sup>1</sup> Universidade Federal de Mato Grosso do Sul.

\* *Autor correspondal:* Universidade Federal de Mato Grosso do Sul. Cidade Universitaria, Campo Grande, Mato Grosso do Sul. 79090-900. Brasil. Email: [willian.ide@ufms.br](mailto:willian.ide@ufms.br) / [willian.ide@hotmail.com](mailto:willian.ide@hotmail.com)

## Resumo

Os efluentes laboratoriais são fontes de contaminação que contribuem para graves impactos ambientais, principalmente os resíduos líquidos contendo metais pesados. Este trabalho teve como objetivo propor diferentes métodos e combinações de tratamento visando a remoção de metais presentes em resíduos de Espectrometria de Absorção Atômica. As metodologias propostas basearam-se em reações de se química, coagulação/floculação e adsorção. Entre os tratamentos avaliados, o Tratamento 4 (ajuste de pH e aplicação de 100 mg.L<sup>-1</sup> de sulfato de alumínio), no pH inicial igual a 8, foi o mais adequado para o tratamento do resíduo em questão, tanto em termos econômicos quanto de geração de resíduos sólidos e de legislação ambiental. No entanto, os pós-tratamentos com carvão ativado, foram os que apresentaram o maior rendimento em termos de remoção, para todos os metais analisados. Porém, estes tratamentos são mais caros e geram uma quantidade maior de resíduos sólidos.

**Palavras chave:** Adsorção com carvão ativado, Coagulação/floculação, Precipitação química.

## Introdução

As atividades na área química vêm contribuindo com grandes avanços para sociedade. Porém, a crescente expansão destas atividades vem apresentando um custo ambiental relativamente alto. Os resíduos químicos gerados estão sendo despejados em nossos recursos hídricos sem o seu devido tratamento, ameaçando a integridade do meio ambiente e o direito de qualidade de vida das futuras gerações.

A geração de resíduos em laboratórios de pesquisa sempre foi um assunto muito pouco discutido. Isto, porque a sociedade considera atividade impactante ao meio ambiente, apenas aquelas que geram grandes quantidades de resíduos. No entanto, parte destes resíduos podem apresentar grande riscos ao meio ambiente, mesmo em pequenas quantidades (Nascimento e Filho, 2010).

A análise dos metais pesados em Espectrometria de Absorção Atômica (EAA) é uma das principais atividades desenvolvidas em laboratório. Trata-se de uma técnica largamente difundida e empregada para a determinação de elementos traço em diversos tipos de amostras (Vellaichamy e Palanivelu, 2011; Abulhassani *et al.*, 2010). Apesar da sua importância, esta atividade tem como consequência, a geração de resíduos contendo metais pesados, o qual pode variar, quantitativamente e qualitativamente, conforme a demanda de análises.

Alguns metais, em pequenas quantidades, como cálcio, sódio, potássio, magnésio, ferro, cobre, cobalto, zinco, manganês, cromo, molibdênio, níquel, são essenciais aos organismos vivos. Outros, como arsênio, cádmio, chumbo, mercúrio, prata, mesmo em pequenas quantidades, são extremamente tóxicos e prejudiciais. Por esta razão, a presença destes elementos nos cursos d'água tem sido motivo de muita preocupação não apenas para a vida aquática, mas para toda a cadeia alimentar (Tofighy e Mohammadi, 2011). Por não serem biodegradáveis (Fua *et al.*, 2012), apresentarem características bioacumulativas (Farooq *et al.*, 2010) e poderem causar sérios riscos à saúde humana (Ge *et al.*, 2012), os metais pesados ou os resíduos contendo metais pesados, devem ser armazenados e condicionados para, posteriormente, receberem o tratamento e a disposição final adequada.

Para que os resíduos produzidos possam ser descartados em corpos receptores é necessário o seu tratamento prévio, para enquadrá-los na legislação vigente. A Resolução CONAMA 357/2005 (Brasil, 2005) e a Resolução CONAMA 430/2011 (Brasil, 2011), que complementa e altera a Resolução nº 357, dispõe as condições e padrões de lançamento de efluentes. A Resolução CONAMA 430/2011 estabelece que os efluentes de qualquer fonte poluidora, somente poderão ser lançados diretamente nos corpos de água após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências dispostos nesta Resolução e em outras normas aplicáveis. Esta, também determinam os valores máximos de concentrações de metais permitidos para o descarte em corpos receptores.

Uma ampla variedade de tecnologias tem sido empregada para o tratamento de resíduos contendo metais pesados. Algumas, baseadas em processos químicos, como a precipitação química (Martín-Lara *et al.*, 2014; Da'na e Sayari, 2012), coagulação/floculação (Martín-Lara *et al.*, 2014; Pang *et al.*, 2011), eletrodialise (Shady *et al.*, 2012), eletroquímica (Basha *et al.*, 2008) e troca iônica (Luo *et al.*, 2015; Can *et al.*, 2010). Outras, baseadas em processos físicos, como a adsorção com carvão ativado (Tounsadi *et al.*, 2016; Shrestha *et al.*, 2013), osmose reversa (Fu e Wang, 2011), ultrafiltração (Katsou *et al.*, 2012) e nanofiltração (Al-Rashdi *et al.*, 2011). No entanto, ambas as tecnologias de tratamento apresentam desvantagens, seja pelo elevado custo, pela geração de lodos ou pela baixa eficiência. Deste modo, a busca por tecnologias ou combinações de tecnologias, capazes de promover a remoção de metais a um custo mais baixo, tem se tornado mais frequente.

A combinação de duas ou mais tecnologias têm apresentado resultados promissores quanto a remoção dos metais pesados. De acordo Ahmaruzzaman (2011), muitas vezes, a combinação de diferentes processos permite alcançar a qualidade de água desejada, de maneira mais econômica. Por isso, há um grande interesse por partes de pesquisadores, em explorar as diferentes possibilidades de combinação, possibilitando assim, estabelecer suas vantagens em relação aos demais tratamentos.

Este trabalho teve como objetivo avaliar diferentes combinações de tratamento, baseados em reações de precipitação química, coagulação/floculação e adsorção com carvão ativado, visando a redução e/ou remoção da concentração de metais pesados presentes em resíduos líquidos de análise de Espectrometria de Absorção Atômica.

### **Metodologia**

No presente trabalho foram aplicados 6 (seis) métodos de tratamento de resíduos líquidos contendo metais pesados. As metodologias propostas basearam-se em reações de precipitação química, coagulação/floculação e adsorção com carvão ativado (CA). Tais metodologias foram selecionadas por envolverem combinações de processos físico e químicos, os quais permitem remover impurezas com mais eficiência.

O resíduo líquido utilizado no estudo foi gerado em um laboratório de qualidade de água, a partir de análises de metais pesados por Espectrometria de Absorção Atômica. Os metais

presentes neste resíduo são provenientes de águas superficiais, de efluentes domésticos e industriais e da solução padrão de cada metal, a qual era utilizada para calibrar o equipamento. Nesta pesquisa, foram selecionados os metais que apresentavam a maior frequência de análise no próprio laboratório, tais como: Cádmio (Cd); Chumbo (Pb); Cobre (Cu); Cromo (Cr); Ferro (Fe); Manganês (Mn); Níquel (Ni); e Zinco (Zn).

Os experimentos foram realizados em escala de bancada e executados da seguinte forma: o resíduo líquido era homogeneizado e transferido (100 mL) para béqueres de 250 mL; em seguida, era feito a adição da solução de hidróxido de sódio (NaOH), da marca Mallinckrodt Chemicals, em diversas concentrações para obter o pH desejado (2, 4, 6, 8, 10, 12). Ao final dos tratamentos, cada amostra era preservada com ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>), da marca J.T.Baker, até obter o pH < 2, de acordo com *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA et al., 2012).

Para se obter a dosagem ideal do coagulante, foram realizados ensaios preliminares de coagulação/floculação utilizando 50, 100 e 200 mg.L<sup>-1</sup> de cloreto férrico (FeCl<sub>3</sub>), da marca Synth, e sulfato de alumínio (Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>), da marca Synth, ambos em pH 9. Os ensaios ocorreram da seguinte forma: primeiramente, foi realizado o ajuste de pH em cada amostra; em seguida, cada amostra permaneceu pelo menos 3 horas em repouso; após a correção do pH, as amostras foram filtradas e dosadas com o coagulante; então, as amostras foram submetidas a 1 minuto de agitação rápida à 300 rpm, 30 minutos de agitação lenta à 30 rpm e a um repouso de 3 horas; e após este processo, cada amostra foi filtrada e preservada, para a análise posterior. Nos testes preliminares, a concentração de 100 mg.L<sup>-1</sup> tanto para o FeCl<sub>3</sub> quanto para o Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, foi a que obteve a maior eficiência na remoção dos metais em questão e, portanto, foi a dosagem utilizada nos demais testes.

A seguir, são apresentados os procedimentos de cada método de tratamento adotado para remover os metais pesados presentes no resíduo líquido em estudo (Tabela 1). Nos processos de filtração, o material utilizado para separação da fase sólido-líquido, foi a membrana filtrante da marca Unifil (porosidade de 0.45 µm e diâmetro de 47 mm), como estabelecido pelo *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA et al., 2012). Os filtros utilizados foram separados para, posteriormente, serem descartados de forma adequada em aterros de resíduos perigosos.

Por fim, todas as amostras foram armazenadas em frascos plásticos de 200 mL e refrigeradas a 4°C para, posteriormente, serem feitas as análises das concentrações dos metais por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama, da marca Varian, modelo 220FS. Após as análises, as concentrações foram corrigidas para compensar o efeito da diluição devido a adição de solução de hidróxido de sódio e de ácido nítrico na amostra e, o valor da concentração final, foi obtido a partir da média de três tratamentos, para cada pH. Com os resultados, foram gerados gráficos de decaimento da concentração do metal e de taxa de remoção do metal, ambos em função do pH.

**Tabela 1.** Descrição dos tratamentos propostos

Tratamento	Métodos	Descrição
1	Ajuste de pH	As amostras foram ajustadas para o pH 2, 4, 6, 8, 10 e 12. Em seguida, cada amostra permaneceu por 3 horas em repouso. Após este processo, as amostras foram filtradas e preservadas.
2	Ajuste de pH e aplicação de 100 mg.L <sup>-1</sup> de FeCl <sub>3</sub>	Após o ajuste de pH, cada amostra permaneceu por 3 horas em repouso. Em seguida, foram filtradas e acrescidas de 100 mg.L <sup>-1</sup> de FeCl <sub>3</sub> . As amostras foram submetidas a 1 minuto de agitação rápida à 300 rpm, 30 minutos de agitação lenta à 30 rpm e a um repouso de 3 horas. Após este processo, cada amostra foi filtrada e preservada.
3	Ajuste de pH, aplicação de 100 mg.L <sup>-1</sup> de FeCl <sub>3</sub> e aplicação de 2 g de CA	Após o ajuste de pH, cada amostra permaneceu por 3 horas em repouso. Em seguida, foram filtradas e acrescidas 100 mg.L <sup>-1</sup> de FeCl <sub>3</sub> . As amostras foram submetidas a 1 minuto de agitação rápida à 300 rpm, 30 minutos de agitação lenta à 30 rpm e a um repouso de 3 horas. Após este processo, foram filtradas e acrescidas de 2 g de CA em pó (marca Hach). Então, foram submetidas a uma agitação constante de 150 rpm durante 30 minutos e a um repouso de 3 horas. Posteriormente, cada amostra foi filtrada e preservada.
4	Ajuste de pH e aplicação de 100 mg.L <sup>-1</sup> de Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Após o ajuste de pH, cada amostra permaneceu por 3 horas em repouso. Em seguida, foram filtradas e acrescidas de 100 mg.L <sup>-1</sup> de Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> . As amostras foram submetidas a 1 minuto de agitação rápida à 300 rpm, 30 minutos de agitação lenta à 30 rpm e a um repouso de 3 horas. Após este processo, cada amostra foi filtrada e preservada.
5	Ajuste de pH, aplicação de 100 mg.L <sup>-1</sup> de Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> e aplicação de 2 g de CA	Após o ajuste de pH, cada amostra permaneceu por 3 horas em repouso. Em seguida, foram filtradas e acrescidas 100 mg.L <sup>-1</sup> de Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> . As amostras foram submetidas a 1 minuto de agitação rápida à 300 rpm, 30 minutos de agitação lenta à 30 rpm e a um repouso de 3 horas. Após este processo, foram filtradas e acrescidas de 2 g de CA em pó (Hach). Então, foram submetidas a uma agitação constante de 150 rpm durante 30 minutos e a um repouso de 3 horas. Posteriormente, cada amostra foi filtrada e preservada.
6	Ajuste de pH e aplicação de 2 g de CA	Após o ajuste de pH, cada amostra permaneceu por 3 horas em repouso. Em seguida, foram filtradas e acrescidas de 2 g de CA em pó (marca Hach). Então, foram submetidas a uma agitação constante de 150rpm durante 30 minutos e a um repouso de 3 horas. Após este processo, cada amostra foi filtrada e preservada.

## Resultados e discussões

O resíduo líquido gerado pela análise de metais pesados em Espectrometria de Absorção Atômica apresenta-se como um líquido translúcido, aparentemente isento de sólidos em suspensão, com um odor forte e com valor de pH próximo a 0,5 (que o caracteriza como um resíduo perigoso). A Tabela 2 apresenta as concentrações iniciais dos metais analisados.

**Tabela 2.** Concentração dos metais analisados na amostra bruta

Metal	Cádmio	Chumbo	Cobre	Cromo	Ferro	Manganês	Níquel	Zinco
Concentração (mg.L <sup>-1</sup> )	0.2632	1.3010	0.4712	14.5728	5.9670	1.4627	0.4549	0.9250

Verifica-se na Tabela 2, uma alta concentração de Chumbo, Cromo, Ferro e Manganês. O alto valor de Chumbo e Cromo está relacionado a alta demanda de análise de efluente de indústrias de reciclagem de bateria e de curtume, respectivamente. O alto valor de Ferro e Manganês está relacionado à grande demanda de análises de água de consumo e esgoto, os quais apresentam elevadas concentrações destes metais. Em relação ao pH, o resíduo apresentou um valor muito baixo. Isto ocorre devido à metodologia utilizada para preservação das amostras, a qual consiste na acidificação das amostras com ácido nítrico, até alcançar um pH menor ou igual a 2.

Na Figura 1 e 2, são apresentados, respectivamente, o decaimento da concentração e a taxa de remoção dos metais em função do pH, para cada método de tratamento proposto. A Tabela 3 apresenta os valores do pH obtidos após os tratamentos.

Nessas condições, como mostra a Figura 1, as concentrações dos metais analisados, após os tratamentos, mantiveram-se em níveis inferiores aos limites máximos permitidos para o descarte, atendendo aos padrões estabelecidos pela Resolução CONAMA 430/2011, com exceção do chumbo nos Tratamentos 1 e 6. Para fins de comparação do Cromo, foi utilizado o valor máximo permitido de descarte pela Resolução CONAMA 357/2005, uma vez que foram feitas apenas análises para o Cromo Total.

Verifica-se na Figura 2 que o pH possui uma forte influência na remoção de metais pesados. Observa-se que a concentração dos metais na solução diminui à medida em que o pH aumenta, com exceção de alguns casos, onde o aumento do pH, a partir de um certo ponto, reduz a eficiência de remoção. De acordo com Cavalcanti (2009), isto ocorre, pois cada metal possui um pH ótimo de insolubilidade. Nos tratamentos com coagulante, o processo não é diferente. Cada coagulante também apresenta um pH ótimo, o qual formará um complexo insolúvel e precipitará, como observado por Furlan (2008).

Em relação ao pH, a Resolução CONAMA nº 430 (Brasil, 2011) estabelece que, para o lançamento de efluentes, o pH deve estar entre 5 a 9. A partir da Tabela 3 foi possível verificar que todos os tratamentos que, inicialmente encontravam-se em uma faixa de pH entre 8 e 10, mantiveram-se os seus valores de pH na faixa estabelecida pelo CONAMA nº 430 após os tratamentos. No pH inicial 2 e 12, nenhum dos tratamentos atenderam a faixa de pH estipulada pelo CONAMA nº 430. No pH inicial 4, somente os pós-tratamentos com carvão, mantiveram o pH na faixa permitida pela Resolução. No pH inicial 6, apenas os tratamentos 2 e 4 não se adequaram a Resolução.

**Tabela 3.** Valor final de pH após os tratamentos

pH inicial	pH final					
	T1	T2	T3	T4	T5	T6
2	1,97	2,78	3,07	2,1	2,52	2,67
4	3,63	3,70	5,43	3,88	5,01	5,36
6	5,24	4,62	6,23	4,94	5,81	6,51
8	6,65	5,07	6,35	5,33	5,90	6,98
10	8,25	7,22	7,59	7,61	7,87	8,49
12	10,05	9,82	9,91	10,02	10,56	10,30

T1 - Apenas ajuste de pH

T2 - Ajuste de pH e aplicação de 100 mg.L<sup>-1</sup> de FeCl<sub>3</sub>

T3 - Ajuste de pH, aplicação de 100 mg.L<sup>-1</sup> de FeCl<sub>3</sub> e aplicação de 2 g de CA

T4 - Ajuste de pH e aplicação de 100 mg.L<sup>-1</sup> de Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

T5 - Ajuste de pH, aplicação de 100 mg.L<sup>-1</sup> de Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> e aplicação de 2 g de CA

T6 - Ajuste de pH e aplicação de 2 g de CA



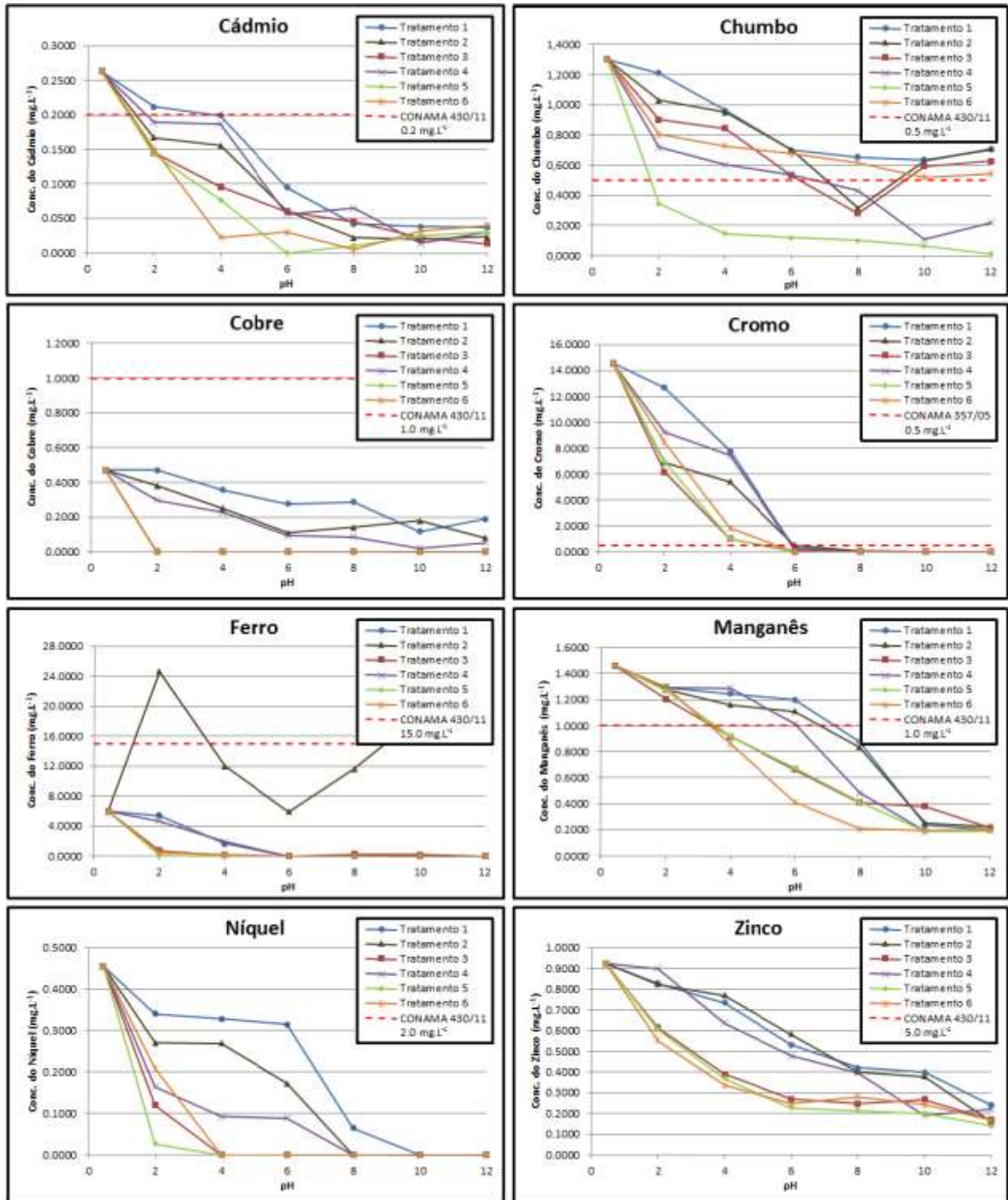


Figura 1. Concentração dos metais pesados em função do pH

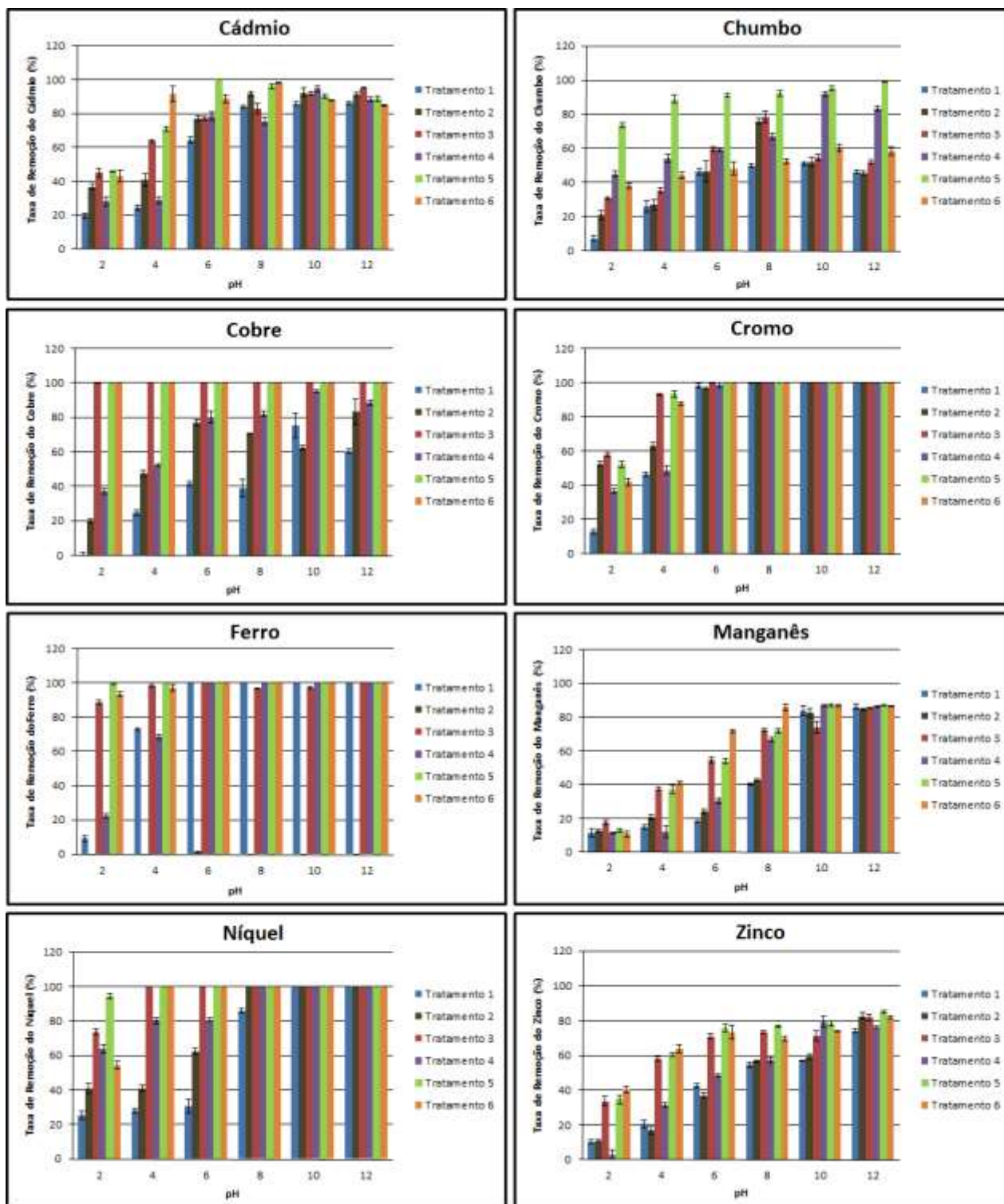


Figura 2. Taxa de remoção dos metais pesados em função do pH



A Tabela 4, apresenta o pH ou o intervalo de pH em que ocorreram as maiores taxas de remoção dos metais analisados, em cada tratamento. É importante lembrar que os valores de pH apresentados são os valores iniciais.

**Tabela 4.** Resumo das melhores condições de remoção dos metais pesados para cada tratamento proposto

		Cádmio	Chumbo	Cobre	Cromo	Ferro	Manganês	Níquel	Zinco
T1	pH	12	10	10	10 a 12	6 a 12	12	10 a 12	12
	(%)	86	51	75	100	100	86	100	74
T2	pH	10	8	12	10 a 12	6	12	8 a 12	12
	(%)	92	80	83	100	1	84	100	83
T3	pH	12	8	2 a 12	6 a 12	6 e 12	12	4 a 12	12
	(%)	95	78	100	100	100	85	100	83
T4	pH	10	10	10	8 a 12	6 a 12	10	8 a 12	10
	(%)	95	92	95	100	100	87	100	79
T5	pH	6	12	2 a 12	6 a 12	2 a 12	10	4 a 12	12
	(%)	100	99	100	100	100	87	100	85
T6	pH	8	10	2 a 12	6 a 12	6 a 12	10	4 a 12	12
	(%)	98	60	100	100	100	86	100	82

T1 - Apenas ajuste de pH

T2 - Ajuste de pH e aplicação de 100 mg.L<sup>-1</sup> de FeCl<sub>3</sub>

T3 - Ajuste de pH, aplicação de 100 mg.L<sup>-1</sup> de FeCl<sub>3</sub> e aplicação de 2 g de CA

T4 - Ajuste de pH e aplicação de 100 mg.L<sup>-1</sup> de Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

T5 - Ajuste de pH, aplicação de 100 mg.L<sup>-1</sup> de Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> e aplicação de 2 g de CA

T6 - Ajuste de pH e aplicação de 2 g de CA

De acordo com a Tabela 4, o Tratamento 1 foi o que apresentou a menor eficiência entre os tratamentos propostos. Suas melhores taxas de remoção foram iguais ou menores aos demais tratamentos, com exceção do Manganês, o qual também apresentou um elevado erro. No entanto, este tratamento chegou a remover completamente alguns metais, tais como: Cromo, em pH inicial 10 e 12; Ferro, em pH inicial 6 a 12; e Níquel, em pH inicial 10 e 12.

Os pós-tratamentos com coagulantes apresentaram resultados superiores ao do Tratamento 1. Isto porque os coagulantes, quando adicionados a água, neutralizam as forças elétricas superficiais e anulam as forças repulsivas, o que acaba proporcionando a aglomeração das partículas e a formação de flocos (Cerqueira *et al.*, 2011; Tripathy e De, 2006). Devido a diferença da densidade entre a água e os flocos, os flocos acabam sedimentando, facilitando o processo de separação. Entre os pós-tratamentos apenas com coagulante, o Tratamento 4, realizado com Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, foi o que apresentou as maiores taxas de remoção, principalmente, em relação ao Chumbo. No entanto, não foi tão eficiente na remoção de Manganês e Zinco, tendo sua maior taxa de remoção menor ou igual a 87% e 79%, respectivamente. O Tratamento 2, realizado com FeCl<sub>3</sub>, também apresentou bons resultados, porém, não foi tão efetivo na remoção do Cobre (≤83%), Chumbo (≤80%), Ferro

( $\leq 1\%$ ), Manganês ( $\leq 84\%$ ) e Zinco ( $\leq 83\%$ ). No caso do Ferro, a taxa de remoção foi baixa devido à alta dosagem do coagulante  $\text{FeCl}_3$ , o que acabou contribuindo muito na concentração final do metal. O mesmo pode ocorrer com a concentração do Alumínio, quando utilizado  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , como coagulante. No entanto, o aumento da concentração de Alumínio não interfere no resultado, pois a Resolução CONAMA 430/11 não estabelece o limite de concentração para descarte deste metal.

Em relação ao pós-tratamento com carvão ativado, ambos os métodos apresentaram ótimos resultados em termos de remoção, sendo ainda mais eficientes que os demais tratamentos. No entanto, os Tratamentos 3 e 6 não foram eficientes na remoção do Chumbo, mas promoveram a remoção completa ou quase completa dos seguintes metais: Cádmiu; Cobre; Cromo; Ferro; e Níquel. Logo, o tratamento que apresentou a maior eficiência na remoção dos metais, foi o Tratamento 5. Dos oito metais analisados, seis foram removidos a uma taxa aproximada ou igual a 100%, enquanto os demais, a uma taxa de 85 a 90%, nas melhores condições. Em um estudo realizado por Ribeiro *et al.* (2012), onde os autores utilizaram o mesmo tratamento (ajuste de pH, coagulação/floculação e carvão ativado), com faixa de pH e com dosagens de coagulante e de carvão ativado aproximados, também obtiveram valores de remoção semelhantes para os metais Cádmiu, Cobre, Chumbo, Cromo, Níquel e Zinco. O sucesso do pós-tratamento com CA, seguido ou não por um pré-tratamento com coagulante está, segundo Benjwala e Kara (2015), na capacidade deste material em adsorver impurezas, como os metais pesados. Tais impurezas são concentradas em sua superfície e retidas juntamente ao carvão durante o processo de filtração, garantindo uma maior taxa de remoção.

Quanto a geração dos resíduos sólidos (filtros com metais e reagentes), tais tratamentos produziram pequenas quantidades de resíduos, com exceção dos tratamentos com CA. Apesar de terem sido utilizados 2g deste adsorvente, os benefícios ainda são muito significativos, uma vez que 1 kg de carvão ativado pode tratar 50 L deste resíduo altamente perigoso, o qual não pode ser descartado diretamente nos recursos hídricos sem seu devido tratamento. Além disso, o carvão ativado também pode ser regenerado e utilizado novamente nos tratamentos, o que viabilizaria muito mais o processo.

Considerando as questões financeiras, a geração de resíduos sólidos e as Resoluções que estabelecem as condições de lançamento de efluentes, o Tratamento 4, com pH inicial igual a 8, é o método mais indicado para tratar resíduos de análises de Espectrometria de Absorção Atômica contendo os metais em questão. Este tratamento atendeu todas as condições de lançamento e, além disso, gerou uma quantidade reduzida de resíduos, quando comparado com os tratamentos com CA. O Tratamento 2, no pH inicial 8, também poderia ser indicado como a melhor opção de tratamento. No entanto, o Tratamento 4 supera a eficiência de remoção de quase todos os metais analisados.

O Tratamento 1, embora seja o mais econômico, mais simples e o que gera a menor quantidade de resíduos, não é suficiente para atender a Resolução CONAMA 430/11. Da

mesma forma que o Tratamento 1, o Tratamento 6 também não atendeu a Resolução, devido à baixa eficiência de remoção do Chumbo. Possivelmente, resíduos contendo concentrações menores de Chumbo poderiam ser tratados por estes dois métodos.

Os tratamentos 3 e 5, nos pH's iniciais 8 e 10, poderiam também ser utilizados para remover os metais em questão. Embora sejam mais eficientes que os demais tratamentos, ainda são métodos mais caros, que geram um volume considerável de resíduos sólidos, devido a elevada dosagem de CA. Tais metodologias poderiam ser mais interessantes no tratamento de resíduos com concentrações mais elevadas dos metais em questão.

Apesar dos tratamentos apresentarem uma taxa de remoção satisfatória, alguns ainda apresentam desvantagens, seja pelo elevado custo do tratamento, pela baixa taxa de remoção de alguns metais, pela alta geração de resíduos sólidos ou mesmo pelo pH inadequado para descarte. Por isso, a combinação de metodologias tem sido uma ótima solução para o tratamento destes resíduos contendo metais pesados. Quando bem estabelecidas, estas combinações favorecem no processo de remoção, tornando os tratamentos mais eficientes, a custos relativamente menores.

### Conclusões e recomendações

Foram avaliados diferentes tratamentos e combinações de tratamentos na remoção de metais pesados, presentes em resíduos de análise de Espectrometria de Absorção Atômica. A partir dos testes realizados, foi possível concluir que:

- O pH tem fundamental importância na remoção de metais em resíduo líquido de análise de Espectrometria de Absorção Atômica;
- O coagulante sulfato de alumínio é mais eficiente que o cloreto férrico na remoção de metais pesados, principalmente do chumbo e ferro;
- Para o tratamento de resíduos líquidos de análise de Espectrometria de Absorção Atômica, nas concentrações em questão, o Tratamento 4 (ajuste de pH e aplicação de 100 mg.L<sup>-1</sup> de sulfato de alumínio), no pH 8, é o mais indicado, pois além de ser eficiente, é um método econômico, gera uma pequena quantidade de resíduos e atende todas as normas de descarte estabelecidas pelas Resoluções CONAMA 357/05 e CONAMA 430/11;
- Quando há limitações financeiras, o Tratamento 1 (apenas ajuste do pH), no pH 8, é suficiente para atender as normas de descarte de resíduos líquidos contendo metais pesados, com exceção do metal Chumbo. Portanto, o Tratamento 1 só é indicado para o tratamento de resíduos contendo baixas concentrações deste metal;
- Para concentrações de metais superiores aos valores apresentados neste trabalho, os Tratamentos com ajuste de pH, aplicação de coagulação/floculação seguido por adsorção com carvão ativado, seriam os mais adequados, pois apresentaram as maiores taxas de remoção. Porém, estes tratamentos são mais caros e geram uma quantidade maior de resíduos sólidos;

- Os tratamentos propostos neste trabalho são alternativas promissoras no tratamento de resíduos líquidos contendo metais pesados. No entanto, é necessário realizar a caracterização do resíduo para adotar o tratamento adequado.

Recomenda-se realizar o tratamento em escala piloto, utilizando amostras com elevadas concentrações de metais pesados, afim de verificar se, a estas concentrações, a taxa de remoção é reduzida. Recomenda-se também, avaliar outros tipos de coagulantes, como a semente de moringa (coagulante orgânico), para poder comparar o custo e verificar qual é o método mais eficiente e viável.

### Referências Bibliográficas

- Abulhassani, J., Manzoori, J.L., Amjadi, M. (2010) Hollow fiber based-liquid phase microextraction using ionic liquid solvent for preconcentration of lead and nickel from environmental and biological samples prior to determination by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Journal of Hazardous Materials*, **176**(1-3), 481-486. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.11.054.
- Ahmaruzzaman, M. (2011) Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals. *Advances in Colloid and Interface Science*, **166**(1-2), 36-59. doi:10.1016/j.cis.2011.04.005
- Al-Rashdi, B., Somerfield, C., Hilal, N. (2011) Heavy Metals Removal Using Adsorption and Nanofiltration Techniques. *Separation and Purification Technology*, **40**(3), 209-259. doi:10.1080/15422119.2011.558165
- APHA, AWWA, WPCF. (2012) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 22<sup>a</sup> ed., American Public Health Association, Washington, DC.
- Basha, C.A., Bhadrinarayana, N.S., Anantharaman, N., Begum, K.M.M.S. (2008) Heavy metal removal from copper smelting effluent using electrochemical cylindrical flow reactor. *Journal of Hazardous Materials*, **152**(1), 71-78. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.06.069
- Benjwala, P., Kara, K.K. (2015) Simultaneous photocatalysis and adsorption based removal of inorganic and organic impurities from water by titania/activated carbon/carbonized epoxy nanocomposite. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **3**, 2076–2083. doi:10.1016/j.jece.2015.07.009
- Brasil. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA). Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005. Acesso em 19 de fevereiro de 2016, disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>
- Brasil. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA). Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011. Acesso em 19 de fevereiro de 2016, disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>
- Can, Ö., Balköse, D., Ülkü, S. (2010) Batch and column studies on heavy metal removal using a local zeolitic tuff. *Desalination*, **259**(1-3), 17-21. doi:10.1016/j.desal.2010.04.047
- Cavalcanti, J.E.W.A. (2009) *Manual de Tratamento de Efluentes Industriais*. São Paulo: Engenho Editora Técnica Ltda., 435 p.
- Cerqueira, A.A., Marques, M.R.C., Russo, C. (2011) Avaliação do processo eletrolítico em corrente alternada no tratamento de água de produção. *Química Nova*, **34**(1), 59-63.
- Da'na E., Sayari, A. (2012) Adsorption of heavy metals on amine-functionalized SBA-15 prepared by co-condensation: Applications to real water samples. *Desalination*, **285**, 62-67. doi:10.1016/j.desal.2011.09.034
- Farooq, U., Kozinski, J.A., Khan, M.A., Athar, M. (2010) Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents - A review of the recent literature. *Bioresource Technology*, **101**(14), 5043-5053. doi:10.1016/j.biortech.2010.02.030
- Fu, F., Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, **92**(3), 407-418. doi:10.1016/j.jenvman.2010.11.011

- Fua, F., Xie, L., Tanga, B., Wang, Q., Jiangc, S. (2012) Application of a novel strategy-Advanced Fenton-chemical precipitation to the treatment of strong stability chelated heavy metal containing wastewater. *Chemical Engineering Journal*, **189-190**(1), 283-287. doi:10.1016/j.cej.2012.02.073
- Furlan, F.R. (2008) *Avaliação da eficiência do processo de coagulação-floculação e adsorção no tratamento de efluentes têxteis*, Tese de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, 151 pp.
- Ge, F., Li, M., Ye, H., Zhao, B. (2012) Effective removal of heavy metal ions Cd<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> from aqueous solution by polymer-modified magnetic nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*, **211-212**, 366-372. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.12.013
- Katsou, E., Malamis, S., Kosanovic, T., Souma, K., Haralambous, K.J. (2012) Application of Adsorption and Ultrafiltration Processes for the Pre-treatment of Several Industrial Waste water Streams. *Water, Air, & Soil Pollution*, **223**(9), 5519-5534. doi:10.1007/s11270-012-1255-9
- Luo, X., Zeng, J., Liu, S., Zhang, L. (2015) An effective and recyclable adsorbent for the removal of heavy metal ions from aqueous system: Magnetic chitosan/cellulose microspheres. *Bioresource Technology*, **194**, 403–406. doi:10.1016/j.biortech.2015.07.044
- Martín-Lara, M.A., Blazquez, G., Trujillo, M.C., Perez, A., Calero, M. (2014) New treatment of real electroplating wastewater containing heavy metal ions by adsorption onto olive stone. *Journal of Cleaner Production*, **81**, 120-129. doi:10.1016/j.jclepro.2014.06.036
- Nascimento, E.S., Filho, A.T. (2010) Chemical waste risk reduction and environmental impact generated by laboratory activities in research and teaching institutions. *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences*, **46**(2), 187-198. dx.doi.org/10.1590/S1984-82502010000200004
- Pang, F.M., Kumar, P., Teng, T.T., Omar, A.K.M., Wasewar, K.L. (2011). Removal of lead, zinc and iron by coagulation–flocculation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **42**(5), 809-815. doi:10.1016/j.jtice.2011.01.009
- Ribeiro, M.L., Garcia, A., Lucca, B.G., Ide, C.N., Ide, W.R. (2012) Estudo de tratabilidade de efluentes gerado na análise de espectrometria de absorção atômica por precipitação seletiva, adição de coagulante, adição de coagulante mais adsorção com carvão ativado e somente carvão ativado. *Revista AIDIS de Ingeniería y Ciencias Ambientales*, **5**(3), p. 78 – 88.
- Shady, A.A., Peng, C., Almeria, J.O., Xu, H. (2012) Effect of pH on separation of Pb (II) and NO<sup>3-</sup> from aqueous solutions using electrodialysis. *Desalination*, **285**, 46-53. doi:10.1016/j.desal.2011.09.032
- Shrestha, R.M., Varga, I., Bajtai, J., Varga, M. (2013) Design of surface functionalization of waste material originated charcoals by an optimized chemical carbonization for the purpose of heavy metal removal from industrial waste waters. *Microchemical Journal*, **108**, 224-232. doi:10.1016/j.microc.2012.11.002
- Tofighy, M.A., Mohammadi, T. (2011). Adsorption of divalent heavy metal ions from water using carbon nanotube sheets. *Journal of Hazardous Materials*, **185**(1), 140-147. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.09.008
- Tounsadi, H., Khalidi, A., Abdennouri, M., Barka, N. (2016) Activated carbon from Diplotaxis Harra biomass: Optimization of preparation conditions and heavy metal removal. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **59**, 348–358. doi:10.1016/j.jtice.2015.08.014
- Tripathy, T., De, R.B. (2006) Flocculation: a new way to treat the waste water. *Journal of Physical Sciences*, **10**, 93-127.
- Vellaichamy, S., Palanivelu, K. (2011) Preconcentration and separation of copper, nickel and zinc in aqueous samples by flame atomic absorption spectrometry after column solid-phase extraction onto MWCNTs impregnated with D2EHPA-TOPO mixture. *Journal of Hazardous Materials*, **185**(2-3), 1131-1139. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.10.023