



**Meryelem Tania Churampi Arellano**

**Remoção de As, Se, Sb e Bi de águas e efluentes  
industriais por precipitação química.**

**Tese de doutorado**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia Química e de Materiais da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Luiz Alberto Cesar Teixeira

Co-orientadora: Prof<sup>a</sup>. Tatiana Dillenburger Saint'Pierre

Rio de Janeiro  
Julho de 2016



**Meryelem Tania Churampi Arellano**

**Remoção de As, Se, Sb e Bi de águas e efluentes industriais por precipitação química.**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia Química e de Materiais do Centro Técnico Científico da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão examinadora abaixo assinada.

**Prof. Luiz Alberto Cesar Teixeira**

Orientador y Presidente

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC Rio

**Profa. Tatiana Dillenburg Saint’Pierre**

Co-orientador

Departamento de Química – PUC Rio

**Prof. Osvaldo Galvão Caldas da Cunha**

Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ

**Dra. Priscilla Lopes Florido**

Petróleo Brasileiro S/A

**Dra. Andrea Azevedo Veiga**

Petróleo Brasileiro S/A

**Prof. Mauricio Leonardo Torem**

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC Rio

**Dr. Roberto de Barros Emery Trindade**

Petróleo Brasileiro S/A

**Prof. Márcio da Silveira Carvalho**

Pós-Graduação do Centro Técnico Científico da PUC- Rio

Rio de Janeiro, 28 de julho de 2016

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

### **Meryelem Tania Churampi Arellano**

Meryelem Churampi Arellano possui graduação em Engenharia Química – Universidade Nacional do Centro do Perú (2005), mestrado no Departamento de Engenharia de Materiais do CTC da Puc-Rio (2011) e cursou doutorado no mesmo departamento e universidade. Tem experiência na área de tratamento de efluentes industriais.

#### Ficha Catalográfica

Churampi Arellano, Meryelem Tania

Remoção de As, Se, Sb e Bi de águas e efluentes industriais por precipitação química / Meryelem Tania Churampi Arellano ; orientador: Luiz Alberto Cesar Teixeira ; co-orientadora: Tatiana D. Saint’Pierre. – 2016.

170 f. : il. color. ; 30 cm

Tese (doutorado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2016.

Inclui bibliografia

1. Engenharia de Materiais – Teses. 2. Engenharia Química – Teses. 3. Precipitação química. 4. Tratamento de efluentes. 5. Arsênio. 6. Selênio. 7. Antimônio. I. Teixeira, Luiz Alberto Cesar. II. Saint’Pierre, Tatiana D. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Química e de Materiais. IV. Título.

CDD: 620.11

Dedico meu trabalho a Deus, aos meus adoráveis pais Zoraida e Nery, a meu esposo Daniel, a meus irmãos Luis, Miriam, Edith, Karito, e meus sobrinhos Jason e Marcelita pelo amor e apoio incondicional nos momentos de felicidade e dificuldade.

## Agradecimentos

Agradeço a Deus por toda a força nos momentos difíceis e pelas conquistas.

Especial agradecimento ao meu orientador, Professor Luiz Alberto Cesar Teixeira, pela orientação, paciência, carinho, confiança e apoio acadêmico para a realização deste trabalho. Obrigada por me incentivar, pela valiosa ajuda que me brindou no transcurso do doutorado e por ser uma pessoa agradável, atenciosa e sincera.

A minha co-orientadora, Tatiana D. Saint’Pierre, pelo valioso apoio nas análises químicas no laboratório de instrumentação de ICP OES, PUC-Rio e pela orientação acadêmica, as quais foram essenciais para o desenvolvimento deste trabalho. Obrigada pela confiança depositada, paciência e amizade.

Ao técnico Mauricio Dupim, pela dedicação nas análises de ICP OES no Departamento de Química da PUC-Rio e pela amizade, apoio e paciência.

Ao CNPq e à PUC-Rio, pelos auxílios concedidos, sem os quais este trabalho não poderia ter sido realizado.

À Peróxidos do Brasil Ltda (Grupo Solvay) pelo apoio a nosso laboratório e nossas pesquisas.

Aos Professores, funcionários do Departamento de Engenharia Química e de Materiais, pela contribuição na minha formação acadêmica.

Aos colegas e amigos de pós-graduação, pela amizade e companheirismo em meio às dificuldades.

A minha mãe e irmãos, pelo apoio incondicional durante estes seis anos fora de casa.

À Naiara Oliveira e Renata Lira, pela ajuda na correção do português da tese e pela amizade.

À Mariella Cortez, pela ajuda nas análises de microscopia e pela amizade.

## Resumo

Arellano, Meryelem Tania Churampi; Teixeira, Luiz Alberto Cesar (Orientador). **Remoção de As, Se, Sb e Bi de águas e efluentes industriais por precipitação química**. Rio de Janeiro, 2016. 170p. Tese de Doutorado-Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, PUC-Rio.

Os efluentes industriais dos processos de mineração e metalurgia extrativa, podem conter variáveis teores de As, Se, Sb e Bi tornando-se uma fonte potencial de poluição. O presente trabalho teve como objetivo estudar a remoção de As, Se, Sb e Bi presentes na mesma solução aquosa, por precipitação química empregando íons de agentes precipitantes, em condições oxidantes e reduzidas. Para isso, foram empregadas soluções sintéticas mistas dos analitos. As variáveis avaliadas foram: tipo de agente precipitante (Fe(III), Fe(II), Al(III) e Ca(II)), pH, relação molar agente precipitante/analito, concentração inicial de As, Se, Sb e Bi e a pré-oxidação destes elementos com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Para soluções contendo concentração inicial de 200 mg/L dos analitos sem pré-oxidação, foi possível atingir 99,95 % de eficiência de remoção e concentrações residuais de 0,11 mg/L, 0,10 mg/L, 0,08 mg/L, 0,01 mg/L para As, Se, Sb e Bi, respectivamente, por precipitação com Fe(III), a pH 5 em 30 minutos de reação e relação molar Fe(III)/As, Se, Sb e Bi = 7. Esses valores obtidos enquadram-se dentro do permitido pela resolução CONAMA 430/2011 para descarte de efluentes de As e Se. Sendo que o pH ótimo para precipitar As, Se, Sb e Bi depende do estado de oxidação de seus oxianions, enquanto o agente precipitante Fe(III) foi bem superior ao Fe(II), Al(III) e Ca(II) para remover As, Se, Sb e Bi sem ou com pré-oxidação. A pré-oxidação desses elementos com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> influenciou na remoção de As e Se, uma vez que o As foi bem melhor removido com pré-oxidação e Se sem pré-oxidação. Já o Sb e Bi não foram influenciados pela pré-oxidação. A relação molar ótima de Fe(III)/As, Se, Sb e Bi foi de 5 e 7. Finalmente as micrografias obtidas por MEV mostram uma estrutura compacta aglomerada de tamanho irregular, variando de protuberância de várias dezenas de microns e, a análise semiquantitativa mostrou que estão constituídos principalmente pelos elementos As, Se, Sb, Bi, Fe, O, Cl e Na, estando Fe e O em maior quantidade.

## Palavras-chave

Precipitação química; tratamento de efluentes; arsênio; selênio; antimônio; bismuto; peróxido de hidrogênio; Fe(III); Fe(II).

## Abstract

Arellano, Meryelem Tania Churampi; Teixeira, Luiz Alberto Cesar (Advisor). **Removal of As, Se, Sb and Bi from waters and industrial effluents by chemical precipitation.** Rio de Janeiro, 2016. 170p. Doctoral Thesis-Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, PUC-Rio.

The industrial effluents from mining and extractive metallurgy processes may contain varying amounts of As, Se, Sb and Bi becoming a potential source of pollution. The object of the present work was to investigate the removal of As, Se, Sb and Bi present in the same aqueous solution, by chemical precipitation using cations of precipitating agents, under oxidizing and reduced conditions. For this, mixed synthetic solutions. The variables evaluated were: precipitating agent type (Fe (III), Fe (II), Al (III) and Ca (II)), pH, precipitating /analytes molar ratio, initial concentration of As, Se, Sb and Bi And the preoxidation of these elements with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. For solutions containing the initial concentration of 200 mg / L of the analytes without pre-oxidation, it was possible to achieve 99.95% removal efficiency and residual concentrations of 0.11 mg / L, 0.10 mg / L, 0.08 mg / L, 0.01 mg / L for As, Se, Sb and Bi, respectively, by Fe (III) precipitation, at pH 5 in 30 minutes of reaction and Fe (III) / As, Se, Sb and Bi = 7. These values are within the limits allowed by CONAMA Resolution 430/2011 for the disposal of As and Se effluents. The optimum pH to precipitate As, Se, Sb and Bi depends on the oxidation state of its oxyanions, while the Fe (III) precipitating agent was well above Fe (II), Al (III) and Ca (II) to remove As, Se, Sb and Bi. Pre-oxidation of these elements with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> influenced the removal of As and Se, however Sb and Bi were not influenced by pre-oxidation. The optimal molar ratio of Fe (III) / As, Se, Sb and Bi was 5 and 7 to precipitate these elements. Finally, the micrographs obtained by MEV show a compact agglomerated structure, and the semiquantitative analysis showed that they are constituted mainly by elements As, Se, Sb, Bi, Fe, O, Cl and Na , With Fe and O being in greater quantity.

## Keywords

Chemical precipitation; wastewater treatment; Arsenic; selenium; antimony; bismuth; hydrogen peroxide; Fe (III); Fe (II).

## Sumário

1.	Introdução	23
2.	Objetivos	25
2.1.	Objetivo geral	25
2.2.	Objetivos específicos	25
3.	Revisão Bibliográfica	26
3.1.	Arsênio	26
3.1.1.	Aspectos físico-químicos do arsênio	26
3.1.2.	Fontes de arsênio	27
3.1.3.	Toxicologia de arsênio	29
3.1.4.	Processos de tratamento de águas e efluentes de arsênio	31
3.1.4.1.	Precipitação/co-precipitação química	31
3.1.4.2.	Adsorção	35
3.2.	Selênio	37
3.2.1.	Aspectos físico-químicos do selênio	37
3.2.2.	Fontes de selênio	40
3.2.3.	Toxicologia de selênio	41
3.2.4.	Processos de tratamento de águas e efluentes contendo selênio	44
3.2.4.1.	Co-precipitação com ferro	44
3.2.4.2.	Tecnologia ABMet™	45
3.2.4.3.	Redução com ferro zero-valente (ZVI)	45
3.2.4.4.	Precipitação	47
3.3.	Antimônio	50
3.3.1.	Aspectos físico-químicos do antimônio	50
3.3.2.	Fontes de antimônio	52
3.3.3.	Toxicologia de antimônio	54
3.3.4.	Processos de tratamento de efluentes de antimônio	55
3.3.4.1.	Precipitação oxidação/redução de antimônio	55
3.3.4.2.	Adsorção	56
3.4.	Bismuto	56
3.4.1.	Aspectos físico-químicos do bismuto	56
3.4.2.	Fontes de bismuto	58
3.4.3.	Toxicologia de bismuto	59
3.4.4.	Processos de tratamento de efluentes de bismuto	60
3.4.4.1.	Adsorção	60
3.5.	Legislação e limites dos compostos de arsênio, selênio antimônio e bismuto impostos pelos órgãos ambientais.	60
3.6.	Processo de precipitação do arsênio, selênio, antimônio e bismuto de soluções aquosas.	61

3.6.1.	Processo de precipitação do arsênio	61
3.6.1.1.	Processo de precipitação do arsênio com Fe(II) e Fe (III)	62
	Processo de precipitação do arsênio com Ca(II)	64
3.6.1.1.1.	Processo de precipitação do arsênio com Al(III)	65
3.6.1.2.	Processo de precipitação do selênio	66
3.6.1.3.	Processo de precipitação do antimônio	69
3.6.1.4.	Processo de precipitação do bismuto	70
4.	Experimental - Reagentes e Metodologia Analítica	72
4.1.	Reagentes para os experimentos de precipitação	72
4.2.	Preparação das soluções	72
4.2.1.	Preparação da solução sintética de arsênio, selênio, antimônio e bismuto	72
4.2.1.1.	Preparação da solução estoque de selênio	73
4.2.1.2.	Preparação da solução estoque de antimônio	73
4.2.1.3.	Preparação da solução estoque de bismuto	73
4.3.	Adição dos agentes precipitantes	73
4.4.	Adição do peróxido de hidrogênio	74
4.5.	Neutralização do efluente	74
4.6.	Planejamento Experimental	74
4.6.1.	Planejamento experimental das soluções misturadas contendo arsênio, selênio, antimônio e bismuto.	74
4.7.	Procedimento Experimental	76
4.7.1.	Precipitação de As, Se, Sb e Bi sem pré-oxidação	76
4.7.2.	Precipitação de As, Se, Sb e Bi com pré-oxidação	77
4.8.	Determinação analítica das concentrações de arsênio, selênio, antimônio e bismuto por espectrometria de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado (ICP OES).	79
4.8.1.	Preparação das amostras aquosas dos analitos	80
4.8.2.	Curva de calibração	80
4.9.	Caraterização do precipitado de arsênio, selênio, antimônio e bismuto por microscopia eletrônica de varredura (MEV)	81
4.9.1.	Procedimento de preparação da amostra para análise por MEV	81
5.	Resultados e discussões	82
5.1.	Avaliação físico-química da remoção de arsênio, selênio, antimônio e bismuto.	82
5.1.1.	Efeito do tipo do agente precipitante	82
5.1.1.1.	Efeito do tipo de agente precipitante na remoção do arsênio	83
5.1.1.2.	Efeito do tipo de agente precipitante na remoção do selênio	85
5.1.1.3.	Efeito do tipo de agente precipitante na remoção do antimônio	89
5.1.1.4.	Efeito do tipo de agente precipitante na remoção do bismuto	91

5.1.1.5.	Efeito do tipo de agente precipitante na remoção na eficiência de remoção simultânea na arsênio, selênio, antimônio e bismuto.	94
5.1.2.	Efeito do pH	96
5.1.2.1.	Efeito do pH na remoção de arsênio	96
5.1.2.1.1.	Remoção de arsênio com Fe(II)	96
5.1.2.1.2.	Remoção de arsênio com Fe(III)	99
5.1.2.2.	Efeito do pH na remoção de selênio	102
5.1.2.2.1.	Remoção de selênio com Fe(II)	102
5.1.2.2.2.	Remoção de selênio com Fe(III)	105
5.1.2.3.	Efeito do pH na remoção de antimônio	108
5.1.2.3.1.	Remoção de antimônio com Fe(II)	108
5.1.2.3.2.	Remoção de antimônio com Fe(III)	111
5.1.2.4.	Efeito do pH na remoção de bismuto	113
5.1.2.4.1.	Remoção de bismuto com Fe(II)	113
5.1.2.4.2.	Remoção de bismuto com Fe(III)	115
5.1.2.5.	Efeito do pH na remoção simultânea de arsênio, selênio, antimônio e bismuto.	117
5.1.2.5.1.	Remoção de arsênio, selênio, antimônio e bismuto com Fe(II)	118
5.1.2.5.2.	Remoção de arsênio, selênio, antimônio e bismuto com Fe(III)	122
5.1.3.	Efeito da relação molar agente precipitante/analito	125
5.1.3.1.	Efeito da relação molar de Fe(III)/As	126
5.1.3.2.	Efeito da relação molar de Fe(III)/Se	128
5.1.3.3.	Efeito da relação molar de Fe(III)/Sb	129
5.1.3.4.	Efeito da relação molar de Fe(III)/Bi	131
5.1.3.5.	Efeito da relação molar agente precipitante/analito na eficiência de remoção simultânea do arsênio, selênio, antimônio e bismuto .	133
5.1.3.5.1.	Efeito da relação molar Fe(III)/As, Se, Sb e Bi	133
5.1.4.	Efeito da concentração inicial dos analitos	135
5.1.5.	Efeito da pré-oxidação do arsênio, selênio, antimônio e bismuto com peróxido de hidrogênio na remoção destes	135
5.1.5.1.	Efeito da pré-oxidação do arsênio com peróxido de hidrogênio, na remoção deste	137
5.1.5.2.	Efeito da pré-oxidação do selênio com peróxido de hidrogênio na precipitação deste	138
5.1.5.3.	Efeito da pré-oxidação do antimônio com peróxido de hidrogênio na precipitação deste	139
5.1.5.4.	Efeito da pré-oxidação do bismuto com peróxido de hidrogênio na precipitação deste	139
5.2.	Mecanismo simplificado do processo de oxidação e precipitação do arsênio, selênio, antimônio e bismuto	141

5.2.1.	Etapa 1: oxidação do arsênio, selênio, antimônio e bismuto com peróxido de hidrogênio.	141
5.2.1.	Etapa 2: mecanismo de formação de precipitados do arsênio, selênio, antimônio e bismuto em soluções aquosas.	142
5.3.	Caraterização da estrutura do precipitado por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e energia dispersiva (EDS).	144
5.3.1.	Caraterização da estrutura do precipitado de arsênio, selênio, antimônio e bismuto sem pré-oxidação, por MEV.	144
5.3.2.	Caraterização da estrutura do precipitado de arsênio, selênio, antimônio e bismuto com pré-oxidação, por MEV.	147
6.	Conclusões	150
7.	Referências	153

## Lista de Figuras

- Figura 1 Diagrama de Eh-pH para As-H<sub>2</sub>O, atividade de As =10<sup>-3</sup> mol/L, 25 °C. (calculado com o programa HSC 5.1) 27
- Figura 2 Diagrama de Eh-pH para Se-H<sub>2</sub>O, atividade de Se =10<sup>-3</sup> mol/L, 25 °C. (calculado com o programa HSC 5.1) 38
- Figura 3 Concentração final de selenato, obtida pela remoção de ions metálicos e bimetálicos (pós de metais de transição). As experiências foram conduzidas a 25 °C, durante 30 minutos, para uma carga de 0,5 g/L, soluções de selenato sintéticos contendo 51 mg/L (Faria *et al.*, 2004). 49
- Figura 4 Diagrama de Eh-pH para Sb-H<sub>2</sub>O, atividade de Sb =10<sup>-3</sup> mol/L, 25 °C. (calculado com o programa HSC 5.1) 52
- Figura 5 Diagrama de Eh-pH para Bi-H<sub>2</sub>O, atividade de Bi =10<sup>-3</sup> mol/L, 25 °C. (calculado com o programa HSC 5.1) 58
- Figura 6 Diagrama de Eh-pH de As-Fe-H<sub>2</sub>O, As=10<sup>-3</sup> mol/L, Fe=10<sup>-2</sup> mol/L a 25 °C, mostra que Fe<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> pode ser precipitado a um pH entre 4-10. (calculado com o programa HSC 5.1). 63
- Figura 7 Diagrama de Eh-pH de As-Ca-H<sub>2</sub>O, As=10<sup>-3</sup> mol/L, Ca=10<sup>-2</sup> mol/L a 25 °C, mostra que Ca<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> pode ser precipitado a pH elevados. (calculado com o programa HSC 5.1). 65
- Figura 8 Diagrama de Eh-pH de As-Al-H<sub>2</sub>O, As=10<sup>-4</sup> mol/L, Al=10<sup>-2</sup> mol/L a 25 °C, mostra que AlAsO<sub>4</sub> pode ser precipitado no intervalo do pH entre 1 e 9. (calculado com o programa HSC 5.1). 66
- Figura 9 Diagrama de Eh-pH de Se-Fe-H<sub>2</sub>O, Se=10<sup>-3</sup> mol/L, Fe=10<sup>-2</sup> mol/L, a 25 °C, mostra que Fe<sub>2</sub>(SeO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> pode ser precipitado a um pH menor do que 8. (calculado com o programa HSC 5.1). 67
- Figura 10 Diagrama de Eh-pH de Se-Ca-H<sub>2</sub>O, Se=10<sup>-3</sup> mol/L, Ca=10<sup>-2</sup> mol/L a 25 °C, mostra que CaSeO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O pode ser precipitado a um pH maior a 2 e menor a 11. (calculado com o programa HSC 5.1). 68

- Figura 11 Diagrama de Eh-pH de Se-Al-H<sub>2</sub>O, Se=10<sup>-3</sup> mol/L, Al=10<sup>-2</sup> mol/L a 25 °C, não mostra compostos insolúveis. (calculado com o programa HSC 5.1). 69
- Figura 12 Diagrama de Eh-pH de Sb-Ca-H<sub>2</sub>O, Sb=10<sup>-3</sup> mol/L, Ca=10<sup>-2</sup> mol/L a 25°C, mostra que Ca<sub>3</sub>(SbO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> pode ser precipitado a pH maior do que 7. (calculado com o programa HSC 5.1). 70
- Figura 13 Diagrama de Eh-pH de Bi-Ca-H<sub>2</sub>O, Bi=10<sup>-3</sup> mol/L, Ca=10<sup>-2</sup> mol/L a 25 °C, mostra que Ca(BiO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> pode ser precipitado a pH maior do que 6. (calculado com o programa HSC 5.1). 71
- Figura 14 Reator montado para precipitação arsênio, selênio, antimônio e bismuto. 77
- Figura 15 Fluxograma do procedimento experimental de precipitação sem ou com (\*) pré-oxidação do arsênio, selênio, antimônio e bismuto. 78
- Figura 16 Equipamento ICP OES modelo Optima 7300 da Perkin Elmer. 79
- Figura 17 Microscópio eletrônico de varredura (MEV) acoplado a um EDS modelo Hitachi 600. 81
- Figura 18 Efeito do tipo do agente precipitante Fe(III), Fe(II), Ca(II) e Al(III) na remoção do arsênio sem e com pré-oxidação, em função do tempo. Condições experimentais: (a) pH 5, (b) pH 7, (c) pH 9, agente precipitante/As = 5, [As]<sub>0</sub>= 25 mg/L, oxidação do As com 100% de excesso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, tempo de 60 minutos de reação para cada processo de oxidação e precipitação. 85
- Figura 19 Efeito do tipo do agente precipitante Fe(III), Fe(II), Ca(II) e Al(III) na remoção do selênio sem e com pré-oxidação, em função do tempo. Condições experimentais: (a) pH 5, (b) pH 7, (c) pH 9, agente precipitante/Se = 5, [Se]<sub>0</sub>= 25 mg/L, oxidação do Se com 100% de excesso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, tempo de 60 minutos de reação para cada processo de oxidação e precipitação. 88
- Figura 20 Efeito do tipo do agente precipitante Fe(III), Fe(II), Ca(II) e Al(III) na remoção do antimônio sem e com pré-oxidação, em função do tempo. Condições experimentais: (a) pH 5, (b) pH 7, (c) pH 9, agente precipitante/Sb = 5, [Sb]<sub>0</sub>= 25 mg/L, oxidação do Sb

com 100% de excesso de  $H_2O_2$ , tempo de 60 minutos de reação para cada processo de oxidação e precipitação. 90

Figura 21 Efeito do tipo do agente precipitante Fe(III), Fe(II), Ca(II) e Al(III) na remoção do bismuto sem e com pré-oxidação, em função do tempo. Condições experimentais: (a) pH 5, (b) pH 7, (c) pH 9, agente precipitante/Bi = 5,  $[Bi]_0 = 25$  mg/L, oxidação do Bi com 100% de excesso de  $H_2O_2$ , tempo de 60 minutos de reação para cada processo de oxidação e precipitação. 93

Figura 22 Eficiência de remoção do arsênio, selênio, antimônio e bismuto com Fe(III), Fe(II), Ca(II) e Al(III). (a<sub>1</sub>) pH 5, sem pré-oxidação, (a<sub>2</sub>) pH 5, com pré-oxidação, (b<sub>1</sub>) pH 7, sem pré-oxidação, (b<sub>2</sub>) pH 7, com pré-oxidação, (c<sub>1</sub>) pH 9, sem pré-oxidação, (c<sub>2</sub>) pH 9, com pré-oxidação. Condições experimentais: Agente precipitante/As, Se, Sb, Bi = 5,  $[As]_0$ ,  $[Se]_0$ ,  $[Sb]_0$ ,  $[Bi]_0 = 25$  mg/L, oxidação do As, Se, Sb e Bi com 100% de excesso de  $H_2O_2$ , tempo de 60 minutos de reação para cada processo de oxidação e precipitação. 95

Figura 23 Efeito do pH na remoção do arsênio sem e com pré-oxidação, com Fe(II) em função do tempo. Condições experimentais: Fe(II)/As = 5,  $[As]_0 = 200$  mg/L, oxidação do As com 100% de excesso de  $H_2O_2$ , tempo de 60 minutos de reação para cada processo de oxidação e precipitação. 98

Figura 24 Taxa inicial da remoção do arsênio sem e com pré-oxidação em função do pH. Condições experimentais: Fe(II)/As = 5,  $[As]_0 = 200$  mg/L, oxidação do As com 100% de excesso de  $H_2O_2$ , tempo de 60 minutos de reação para cada processo de oxidação e precipitação. 99

Figura 25 Efeito do pH na remoção do arsênio sem e com pré-oxidação, com Fe(III) em função do tempo. Condições experimentais: Fe(III)/As = 5,  $[As]_0 = 200$  mg/L, oxidação do As com 100% de excesso de  $H_2O_2$ , tempo de 60 minutos de reação para cada processo de oxidação e precipitação. 101

Figura 26 Taxa inicial da remoção do arsênio sem e com pré-oxidação em função do pH. Condições experimentais: Fe(II)/As = 5,

[As]<sub>0</sub> = 200 mg/L, oxidação do As com 100% de excesso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, tempo de 60 minutos de reação para cada processo de oxidação e precipitação. 102

Figura 27 Efeito do pH na remoção do selênio sem e com pré-oxidação, com Fe(II) em função do tempo. Condições experimentais: Fe(II)/Se = 5, [Se]<sub>0</sub> = 200 mg/L, oxidação do Se com 100% de excesso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, tempo de 60 minutos de reação para cada processo de oxidação e precipitação. 104

Figura 28 Taxa inicial da remoção do selênio sem e com pré-oxidação em função do pH. Condições experimentais: Fe(II)/Se = 5, [Se]<sub>0</sub> = 200 mg/L, oxidação do Se com 100% de excesso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, tempo de 60 minutos de reação para cada processo de oxidação e precipitação. 105

Figura 29 Efeito do pH na remoção do selênio sem e com pré-oxidação, com Fe(III) em função do tempo. Condições experimentais: Fe(III)/Se = 5, [Se]<sub>0</sub> = 200 mg/L, oxidação do Se com 100% de excesso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, tempo de 60 minutos de reação para cada processo de oxidação e precipitação. 107

Figura 30 Taxa inicial da remoção do selênio sem e com pré-oxidação em função do pH. Condições experimentais: Fe(III)/Se = 5, [Se]<sub>0</sub> = 200 mg/L, oxidação do Se com 100% de excesso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, tempo de 60 minutos de reação para cada processo de oxidação e precipitação. 108

Figura 31 Efeito do pH na remoção do antimônio sem e com pré-oxidação, com Fe(II) em função do tempo. Condições experimentais: Fe(II)/Sb = 5, [Sb]<sub>0</sub> = 200 mg/L, oxidação do Sb com 100% de excesso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, tempo de 60 minutos de reação para cada processo de oxidação e precipitação. 110

Figura 32 Taxa inicial da remoção do antimônio sem e com pré-oxidação em função do pH. Condições experimentais: Fe(II)/Sb = 5, [Sb]<sub>0</sub> = 200 mg/L, oxidação do Sb com 100% de excesso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, tempo de 60 minutos de reação para cada processo de oxidação e precipitação. 111

- Figura 33 Efeito do pH na remoção do antimônio sem e com pré-oxidação, com Fe(III) em função do tempo. Condições experimentais: Fe(III)/Sb = 5, [Sb]<sub>0</sub> = 200 mg/L, oxidação do Sb com 100% de excesso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, tempo de 60 minutos de reação para cada processo de oxidação e precipitação. 112
- Figura 34 Taxa inicial da remoção do antimônio sem e com pré-oxidação em função do pH. Condições experimentais: Fe(III)/Sb = 5, [Sb]<sub>0</sub> = 200 mg/L, oxidação do Sb com 100% de excesso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, tempo de 60 minutos de reação para cada processo de oxidação e precipitação. 113
- Figura 35 Efeito do pH na remoção do bismuto sem e com pré-oxidação, com Fe(II) em função do tempo. Condições experimentais: Fe(II)/Bi = 5, [Bi]<sub>0</sub> = 200 mg/L, oxidação do Bi com 100% de excesso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, tempo de 60 minutos de reação para cada processo de oxidação e precipitação. 114
- Figura 36 Taxa inicial da remoção do bismuto sem e com pré-oxidação em função do pH. Condições experimentais: Fe(II)/Bi = 5, [Bi]<sub>0</sub> = 200 mg/L, oxidação do Bi com 100% de excesso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, tempo de 60 minutos de reação para cada processo de oxidação e precipitação. 115
- Figura 37 Efeito do pH na remoção do bismuto sem e com pré-oxidação, com Fe(III) em função do tempo. Condições experimentais: Fe(III)/Bi = 5, [Bi]<sub>0</sub> = 200 mg/L, oxidação do Bi com 100% de excesso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, tempo de 60 minutos de reação para cada processo de oxidação e precipitação. 116
- Figura 38 Taxa inicial da remoção do bismuto sem e com pré-oxidação em função do pH. Condições experimentais: Fe(III)/Bi = 5, [Bi]<sub>0</sub> = 200 mg/L, oxidação do Bi com 100% de excesso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, tempo de 60 minutos de reação para cada processo de oxidação e precipitação. 117
- Figura 39 Efeito do pH na remoção do arsênio, selênio, antimônio e bismuto sem e com pré-oxidação, com Fe(II) em função do tempo. (a) pH 5, (b) pH 7, (c) pH 9. Condições experimentais: Fe(II)/A, Se, Sb, Bi = 5, [As]<sub>0</sub>, [Se]<sub>0</sub>, [Sb]<sub>0</sub>, [Bi]<sub>0</sub> = 200 mg/L, oxidação do As, Se,

Sb e Bi com 100% de excesso de  $H_2O_2$ , tempo de 60 minutos de reação para cada processo de oxidação e precipitação. 119

Figura 40 Eficiência de remoção do arsênio, selênio, antimônio e bismuto com Fe(II) em função do pH. (a) sem pré-oxidação, (b) com pré-oxidação. Condições experimentais: Fe(II)/A, Se, Sb, Bi = 5,  $[As]_0$ ,  $[Se]_0$ ,  $[Sb]_0$ ,  $[Bi]_0 = 200$  mg/L, oxidação do As, Se, Sb e Bi com 100% de excesso de  $H_2O_2$ , tempo de 60 minutos de reação para cada processo de oxidação e precipitação. 121

Figura 41 Efeito do pH na remoção do arsênio, selênio, antimônio e bismuto sem e com pré-oxidação, com Fe(III) em função do tempo. (a) pH 5, (b) pH 7, (c) pH 9. Condições experimentais: Fe(III)/A, Se, Sb, Bi = 5,  $[As]_0$ ,  $[Se]_0$ ,  $[Sb]_0$ ,  $[Bi]_0 = 200$  mg/L, oxidação do As, Se, Sb e Bi com 100% de excesso de  $H_2O_2$ , tempo de 60 minutos de reação para cada processo de oxidação e precipitação. 123

Figura 42 Eficiência de remoção do arsênio, selênio, antimônio e bismuto com Fe(III) em função do pH. (a) sem pré-oxidação, (b) com pré-oxidação. Condições experimentais: Fe(III)/A, Se, Sb, Bi = 5,  $[As]_0$ ,  $[Se]_0$ ,  $[Sb]_0$ ,  $[Bi]_0 = 200$  mg/L, oxidação do As, Se, Sb e Bi com 100% de excesso de  $H_2O_2$ , tempo de 60 minutos de reação para cada processo de oxidação e precipitação. 125

Figura 43 Efeito da relação molar Fe(III)/As sobre a remoção do arsênio sem e com pré-oxidação, com Fe(III). Condições experimentais: pH 5, Fe(III)/As = 5,  $[As]_0 = 200$  mg/L, oxidação do As com 100% de excesso de  $H_2O_2$ , tempo de 60 minutos de reação para cada processo de oxidação e precipitação. 127

Figura 44 Efeito da relação molar Fe(III)/Se sobre a remoção do selênio sem e com pré-oxidação, com Fe(III). Condições experimentais: pH 5, Fe(III)/Se = 5,  $[Se]_0 = 200$  mg/L, oxidação do Se com 100% de excesso de  $H_2O_2$ , tempo de 60 minutos de reação para cada processo de oxidação e precipitação. 129

Figura 45 Efeito da relação molar Fe(III)/Sb sobre a remoção do antimônio sem e com pré-oxidação, com Fe(III). Condições experimentais: pH 5, Fe(III)/Sb = 5,  $[Sb]_0 = 200$  mg/L, oxidação do

- Sb com 100% de excesso de  $H_2O_2$ , tempo de 60 minutos de reação para cada processo de oxidação e precipitação. 131
- Figura 46 Efeito da relação molar Fe(III)/Bi sobre a remoção do bismuto sem e com pré-oxidação, com Fe(III). Condições experimentais: pH 5, Fe(III)/Bi = 5,  $[Bi]_0 = 200$  mg/L, oxidação do Bi com 100% de excesso de  $H_2O_2$ , tempo de 60 minutos de reação para cada processo de oxidação e precipitação. 132
- Figura 47 Efeito da relação molar Fe(III)/As, Se, Sb e Bi sobre a remoção do arsênio, selênio, antimônio e bismuto sem e com pré-oxidação, com Fe(III) em função do tempo. Condições experimentais: pH 5, Fe(III)/As, Se, Sb e Bi = 1, 3, 5 e 7,  $[As]_0$ ,  $[Se]_0$ ,  $[Sb]_0$  e  $[Bi]_0 = 200$  mg/L, oxidação do Bi com 100% de excesso de  $H_2O_2$ , tempo de 60 minutos de reação para cada processo de oxidação e precipitação. 134
- Figura 48 Efeito da concentração inicial do As, Se, Sb e Bi sem pré-oxidação na remoção deste com Fe(III), a pH 5,  $[As, Se, Sb e Bi] = 25$  mg/L, 200 mg/L, 500mg/L e 750 mg/L, para uma razão molar Fe(III)/As = 5 e tempo de 60 minutos de reação. 136
- Figura 49 Efeito da concentração inicial do As, Se, Sb e Bi com pré-oxidação na remoção deste com Fe(III), a pH 5,  $[As, Se, Sb e Bi] = 25$  mg/L, 200 mg/L, 500mg/L e 750 mg/L, para uma razão molar Fe(III)/As = 5 e tempo de 60 minutos de reação. 136
- Figura 50 Efeito da pré-oxidação do arsênio com peróxido de hidrogênio na remoção deste, com Fe(III) em função do pH. Condições experimentais: Fe(III)/As = 5,  $[As]_0 = 200$  mg/L, oxidação do As com 100% de excesso de  $H_2O_2$ , tempo de 60 minutos de reação para cada processo de oxidação e precipitação. 138
- Figura 51 Efeito da pré-oxidação do selênio com peróxido de hidrogênio na remoção deste, com Fe(III) em função do pH. Condições experimentais: Fe(III)/Se = 5,  $[Se]_0 = 200$  mg/L, oxidação do Se com 100% de excesso de  $H_2O_2$ , tempo de 60 minutos de reação para cada processo de oxidação e precipitação 139
- Figura 52 Efeito da pré-oxidação do antimônio com peróxido de hidrogênio na remoção deste, com Fe(III) em função do pH.

- Condições experimentais:  $\text{Fe(III)/Sb} = 5$ ,  $[\text{Sb}]_0 = 200 \text{ mg/L}$ , oxidação do Sb com 100% de excesso de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , tempo de 60 minutos de reação para cada processo de oxidação e precipitação 140
- Figura 53 Efeito da pré-oxidação do bismuto com peróxido de hidrogênio na remoção deste, com Fe(III) em função do pH. Condições experimentais: agente precipitante/Bi = 5,  $[\text{Bi}]_0 = 200 \text{ mg/L}$ , oxidação do Bi com 100% de excesso de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , tempo de 60 minutos de reação para cada processo de oxidação e precipitação 141
- Figura 54 Micrografia obtida em MEV da precipitação do arsênio, selênio, antimônio e bismuto sem pré-oxidação, com Fe(III). Condições experimentais:  $[\text{As, Se, Sb e Bi}]_0 = 200 \text{ mg/L}$ , pH 5, relação molar  $\text{Fe(III)/As, Se, Sb e Bi} = 5$ , tempo 60 minutos de reação, temperatura ambiente  $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$  . 145
- Figura 55 Proporção em peso obtida por EDS para os espectros 1, 2 e 3, dos elementos químicos presentes nos precipitados do arsênio, selênio, antimônio e bismuto sem pre- oxidação, com Fe(III) a pH 5. 146
- Figura 56 Micrografia obtida em MEV da precipitação do arsênio, selênio, antimônio e bismuto com pré-oxidação, com Fe(III). Condições experimentais:  $[\text{As, Se, Sb e Bi}]_0 = 200 \text{ mg/L}$ , pH 5, relação molar  $\text{Fe(III)/As, Se, Sb e Bi} = 5$ , tempo 60 minutos de reação, temperatura ambiente  $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ . 148
- Figura 57 Proporção em peso obtida por EDS para os espectros 1, 2 e 3, dos elementos químicos presentes nos precipitados do arsênio, selênio, antimônio e bismuto com pre- oxidação, com Fe(III) a pH 5. 149

## Lista de Tabelas

Tabela 1 DL <sub>50</sub> dos compostos de arsênio em diferentes espécies químicas.	31
Tabela 2 Precipitação / co-precipitação de processos aplicados em escala piloto e escala industrial.	35
Tabela 3 Formas químicas do selênio no ambiente	38
Tabela 4 Fontes de selênio e suas concentrações	41
Tabela 5 Relatório publicado com ênfase de post-mortem de selênio no sangue e tecido.	43
Tabela 6 Toxicologia aguda de selênio	43
Tabela 7 Espécies químicas comuns de antimônio	52
Tabela 8 Concentração de Sb(III) em águas e efluentes	53
Tabela 9 Toxicologia aguda de antimônio em animais e humanos.	55
Tabela 10 Toxicologia aguda de bismuto em animais.	59
Tabela 11 Limites máximos permitidos de arsênio, selênio e antimônio em água, água potável e efluentes.	61
Tabela 12 Variáveis estabelecidas no planejamento experimental para precipitação de arsênio, selênio, antimônio e bismuto, nos seus níveis inferior e superior respectivamente.	74
Tabela 13 Parâmetros usados no ICP OES	76
Tabela 14 Eficiências de remoção do arsênio sem e com pré-oxidação, atingidas com os agentes precipitantes Fe(III), Fe(II), Ca(II) e Al(III), a pH 5, 7 e 9, em 60 minutos de reação.	86
Tabela 15 Eficiências de remoção do selênio sem e com pré-oxidação, atingidas com os agentes precipitantes Fe(III), Fe(II), Ca(II) e Al(III), a pH 5, 7 e 9, em 60 minutos de reação.	88
Tabela 16 Eficiências de remoção do antimônio sem e com pré-oxidação, atingidas com os agentes precipitantes Fe(III), Fe(II), Ca(II) e Al(III), a pH 5, 7 e 9, em 60 minutos de reação.	91
Tabela 17 Eficiências de remoção do bismuto sem e com pré-oxidação, atingidas com os agentes precipitantes Fe(III), Fe(II), Ca(II) e Al(III), a pH 5, 7 e 9, em 60 minutos de reação.	93

Tabela 18 Valores das concentrações do arsênio sem e com pré-oxidação, com Fe(II) a pH 5, 7 e 9.	97
Tabela 19 Valores das concentrações do arsênio sem e com pré-oxidação, com Fe(III) a pH 5, 7 e 9.	100
Tabela 20 Valores das concentrações do selênio sem e com pré-oxidação, com Fe(II) a pH 5, 7 e 9.	103
Tabela 21 Valores das concentrações do selênio sem e com pré-oxidação, com Fe(III) a pH 5, 7 e 9.	106
Tabela 22 Valores das concentrações do antimônio sem e com pré-oxidação, com Fe(II) a pH 5, 7 e 9.	109
Tabela 23 Valores das concentrações do antimônio sem e com pré-oxidação, com Fe(III) a pH 5, 7 e 9.	112
Tabela 24 Valores das concentrações do bismuto sem e com pré-oxidação, com Fe(II) a pH 5, 7 e 9.	114
Tabela 25 Valores das concentrações do bismuto sem e com pré-oxidação, com Fe(III) a pH 5, 7 e 9.	116
Tabela 26 Valores das concentrações do arsênio, selênio, antimônio e bismuto sem e com pré-oxidação, com Fe(II) a pH 5.	120
Tabela 27 Valores das concentrações do arsênio, selênio, antimônio e bismuto sem e com pré-oxidação, com Fe(II) a pH 7.	120
Tabela 28 Valores das concentrações do arsênio, selênio, antimônio e bismuto sem e com pré-oxidação, com Fe(II) a pH 9.	120
Tabela 29 Valores das concentrações do arsênio, selênio, antimônio e bismuto sem e com pré-oxidação, com Fe(III) a pH 5.	124
Tabela 30 Valores das concentrações do arsênio, selênio, antimônio e bismuto sem e com pré-oxidação, com Fe(III) a pH 7.	124
Tabela 31 Valores das concentrações do arsênio, selênio, antimônio e bismuto sem e com pré-oxidação, com Fe(III) a pH 9.	124
Tabela 32 Concentrações do arsênio sem e com pré-oxidação atingidas em relações molares Fe(III)/As = 1, 3, 5 e 7, ao longo de 60 minutos.	127
Tabela 33 Concentrações do selênio sem e com pré-oxidação atingidas em relações molares Fe(III)/Se = 1, 3, 5 e 7, ao longo de 60 minutos.	128

Tabela 34 Concentrações do antimônio sem e com pré-oxidação atingidas com relações molares Fe(III)/Sb = 1, 3, 5 e 7, ao longo de 60 minutos.	130
Tabela 35 Concentrações do bismuto sem e com pré-oxidação atingidas com relações molares Fe(III)/Bi = 1, 3, 5 e 7, ao longo de 60 minutos.	132
Tabela 36 Resultados das análises pelo método EDS da precipitação do As, Se, Sb e Bi sem pré-oxidação com Fe(III) a pH 5.	147
Tabela 37 Resultados das análises pelo método EDS da precipitação do As, Se, Sb e Bi com pré-oxidação com Fe(III) a pH 5.	149