3.
Revisão Bibliográfica

3.1.
Arsênio

3.1.1.
Aspectos físico-químicos do arsênio

O arsênio tem estados de oxidação de -3, 0,+3 e +5. Segundo Dinesh & Pittman (2007), formas ambientais de arsênio, incluem as espécies derivadas do ácido arsenioso ($H_3AsO_3, H_2AsO_3^-, HAsO_3^{2-}$) e do ácido arsênico ($H_3AsO_4, H_2AsO_4^-, HAsO_4^{2-}$) (Dinesh e Pittman, 2007). O As(III) existe como um ácido forte e forma preferencialmente complexos com os óxidos de nitrogênio. Por outro lado, o As(V) se comporta como um ácido fraco, formando complexos com sulfetos (Bodek *et al.*, 1998). Existem duas formas comuns de arsênio em águas naturais: arsenito AsO_3^{-3} e arsenato AsO_4^{-3}, referido como As(III) e As(V), respectivamente. Segundo Greenwood e Earnshaw (1984), espécies pentavalentes predominam e são estáveis em ambientes aeróbios e arsenitos trivalentes predominam em ambientes redutores e anaeróbios.

A Figura 1 apresenta o diagrama de Eh-pH para o arsênio. Pode-se observar que a espécie $H_2AsO_4^-$ predomina na faixa de pH de 2,5 até 6,9, para um pH maior do que 6,9 a espécie $HAsO_4^{-2}$ é predominante em condições oxidantes. As seguintes espécies $H_3AsO_4^0$ *e* AsO_4^{-3} podem estar presentes sob condições ácidas e básicas, respectivamente. O arsenato (AsO_4^{-3}) está presente em pH elevado (pH>12). Em condições redutoras o As sólido pode ser precipitado em uma ampla faixa de pH.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1221657/CA

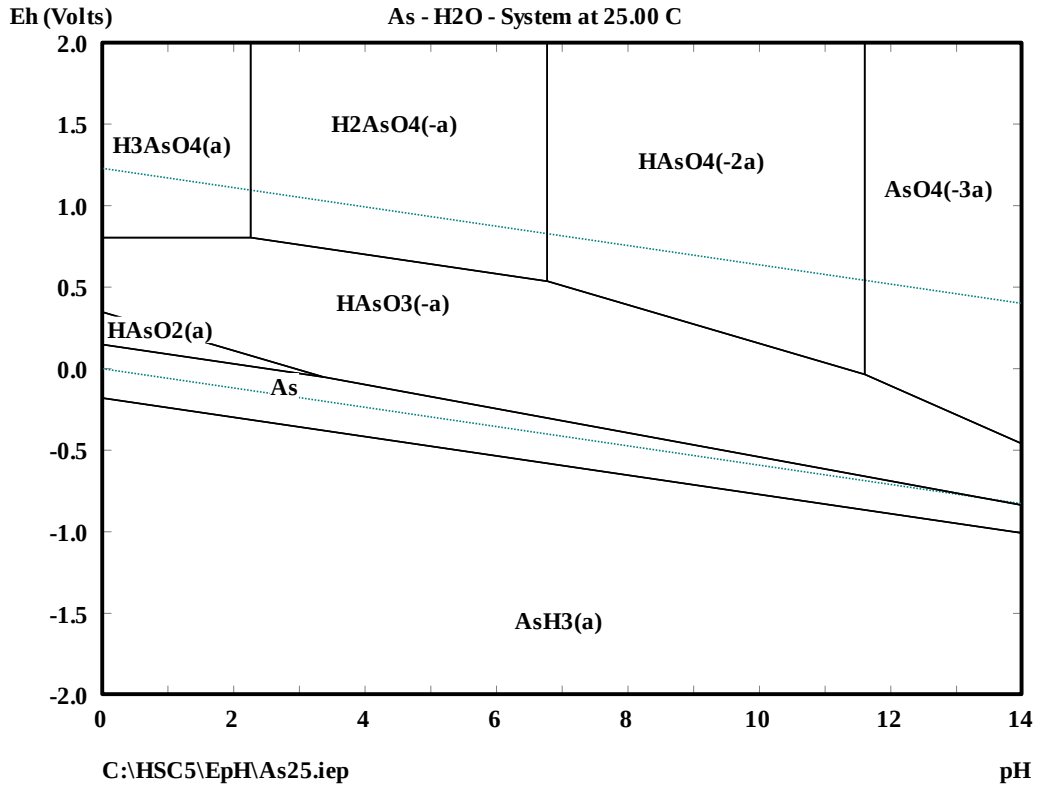

Figura 1 Diagrama de Eh-pH para As-H_2O, atividade de As =10^{-3} mol/L, 25 °C. (calculado com o programa HSC 5.1)

As dissociações do ácido arsenioso e ácido de arsênico sob diferentes condições são resumidas nas equações 1 e 2, com seus respectivos valores de pK_a.

$$H_3AsO_3 \xrightarrow{-H^+} H_2AsO_3^- \xrightarrow{-H^+} HAsO_3^{2-} \xrightarrow{-H^+} AsO_3^{2-} \quad (1)$$

$pK_a = 9.1$ $\quad pK_a = 12.1$ $\quad pK_a = 13.4$

$$H_3AsO_4 \xrightarrow{-H^+} H_2AsO_4^- \xrightarrow{-H^+} HAsO_4^{2-} \xrightarrow{-H^+} AsO_4^{3-} \quad (2)$$

$pK_a = 2.1$ $\quad pK_a = 6.7$ $\quad pK_a = 11.2$

3.1.2.

Fontes de arsênio

O arsênio é amplamente distribuído na terra, sendo o vigésimo elemento mais abundante na crosta terrestre. É liberado ao meio ambiente através de processos naturais e atividades antrópicas. As duas principais fontes naturais de arsênio são a volatilização, que libera aproximadamente 26000 toneladas de arsênio por ano, e a atividade vulcânica, que libera para a atmosfera em torno de 17000 toneladas de arsênio por ano. Grande parte dos problemas ambientais relacionados

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1221657/CA

ao arsênio são resultados de processos naturais. No entanto, efluentes de indústrias, tais como processos de mineração, metalurgia, fundição, rejeitos de minerais e petróleo etc. podem conter alto teor de arsênio (Wang *et al.*, 2011, Song *et al.*, 2006, Kalderis *et al.*, 2008). O arsênio é encontrado em centenas de minerais, dos quais 60% são arsenatos, 20% são arsenosulfetos com metais como Fe, Pb, Cu, Ag e Tl e o restante composto de arsenitos, óxidos, arsenetos e arsênio elementar. O mineral mais comum é a arsenopirita (FeAsS) (Amorin, 2006). Este contaminante, independentemente da sua fonte, é facilmente disperso no sistema aquático, e tende a acumular-se em organismos vivos, podendo resultar em diversas desordens e doenças nos ecossistemas (Kwon *et al.*, 2010).

Resíduos contendo arsênio são considerados perigosos (WHO, 2000). Podem ser gerados pelo processamento de uma variedade de minérios incluindo cobre, ouro, níquel, chumbo e zinco (Szymanowski, 1990). Segundo Hansen *et al.* (2005), o processamento de cobre pirometalúrgico gera grandes quantidades de arsênio volátil, como o trióxido de arsênio nas correntes de gases de fusão mática e conversão. Em forma geral, na operação de ustulação/fusão de concentrados de cobre, chumbo, zinco e ouro, como na conversão dos mates obtidos na extração de cobre, níquel e chumbo, o arsênio é volatilizado como óxido, devido a sua alta pressão de vapor nas temperaturas em que são operados estes processos, e arrastado, juntamente com o SO_2, para o sistema de lavagem de gases, onde este se solubiliza na água dos lavadores (predominantemente como As(III)), sendo que o SO_2, na maior parte dos casos segue para uma unidade de produção de ácido sulfúrico, onde o arsênio não pode ingressar, sob pena de contaminação do leito catalisador de pentóxido de vanádio (Gill, 1988; Weisenberg, Bakshi e Vervaert, 1979). Os efluentes dos lavadores de gases podem chegar a conter 2000 mg/L de arsênio. Similarmente, no eletrorrefino de cobre para produzir catodos de alta pureza, a partir dos anodos de cobre impuro, certas impurezas, tais como arsênio, antimônio e bismuto se encontram dissolvidos na solução de eletrólito ácido. Entre essas impurezas, o arsênio é mais comum por causa de sua ocorrência na matéria-prima correspondente. Tais elementos contaminantes são rapidamente acumulados, particularmente em soluções de processos com ácido sulfúrico, se minérios ricos nestes elementos são fundidos e processados em operações subsequentes (Iberhan e Wisniewski, 2002; Navarro e Alguaci, 2002).

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1221657/CA

Segundo Kyle *et al. (*2012), o arsênio está presente nos minérios de ouro em forma de sulfetos e pode ser liberado no meio ambiente a partir de operações de cianetação do minério, pré-ustulação do minério ou na regeneração do carvão ativado utilizado para adsorver o ouro da solução de cianetação. Assim, o arsênio é encontrado em efluentes de mineração e extração de ouro e águas de drenagem ácida de minas em concentrações que podem atingir até 200 mg/L (Who, 2001).

Os processos de refino de rochas, incluindo a fusão de cobre e chumbo, são as maiores fontes de liberação de arsênio (www.clu-in.or). Pesquisas indicam que os problemas de contaminação por arsênio ocorrem também através das operações de mineração de carvão, que expõem resíduos ácidos de sulfetos que contém arsênio (Kyle *et al.,* 2012). Pelo exposto, os principais problemas de contaminação por arsênio envolvem águas de superfície e de águas subterrâneas, devido à liberação de resíduos de usinas de beneficiamento de minérios e extração metalúrgica (Jankong *et al.*, 2007). Desse modo, a descarga de águas de drenagem de mineração contaminadas com arsênio contribui para a sua dispersão no meio ambiente (Changul *et al.*, 2010). Segundo Chammui *et al.* (2014), a oxidação da arsenopirita (FeAsS) em pilhas de rejeitos de minas é um dos mecanismos comuns que distribui arsênio no ambiente, com possibilidade de mobilizar elementos tóxicos e poluir os recursos hídricos.

3.1.3.
Toxicologia de arsênio

Na União Europeia, o arsênio elementar e seus compostos são classificados como tóxicos e perigosos para o meio ambiente (Kyle *et al.*, 2011). Também a Agência Internacional de Pesquisa sobre Câncer (IARC), reconhece compostos de arsênio como cancerígenos. O arsênio é potencialmente tóxico para os seres humanos ocasionando efeitos crônicos por ingestão de água e alimentos contaminados. Os efeitos crônicos incluem doenças de pele, câncer e doenças neurológicas (Morton & Dunnete, 1994). Embora, o arsênio seja essencial para a vida em pequenas quantidades, este se torna tóxico para os seres humanos quando é ingerido em quantidades maiores que 340 μg/kg.

Alta concentração de arsênio nos sistemas aquáticos pode ocasionar implicações para a saúde das pessoas, animais e plantas. Por exemplo, o contato

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1221657/CA

direto da pele com compostos inorgânicos de arsênio pode provocar irritação na pele, levando à vermelhidão, inchaço e manchas. Essas manchas podem variar de branca para escura na pele, também pode provocar o endurecimento da pele e câncer de pele. Outras formas de câncer, como de pulmão ou rim, também estão relacionados à contaminação por arsênio (Dodbiba *et al.*, 2009). Devido a esses efeitos negativos de contaminação de arsênio sobre a saúde, a Organização Mundial da Saúde (OMS) estabeleceu uma diretriz de 0,01 mg/L como o teor máximo permitido de arsênio em água (WHO, 2001). A toxicidade do arsênio depende do seu estado de oxidação e suas várias formas, As(III) é mais tóxico do que As(V) e arsênio orgânico é menos tóxico do que arsênio inorgânico.

Os efeitos causados pela exposição ao arsênio dependem da espécie, da dose, da duração, e da via de exposição. Outros fatores a serem considerados são idade, sexo, hábitos familiares e estado de saúde da pessoa que foi exposta (ATSDR, 2005). A toxicidade aguda de compostos de arsênio pode causar morte por colapso cardiovascular. A dose letal em seres humanos para o trióxido de arsênio ingerida é de 70 a 180 mg/kg ou cerca de 600 microgramas por kg/dia de massa corporal. Para seres humanos, o envenenamento por arsênio inorgânico pode ser letal, quando submetidos a doses orais acima de 60 mg de As por kg de massa corporal. Ao serem expostos a doses orais entre 3-30 mg de As por kg de massa corporal, os sintomas mais aparentes são irritação estomacal ou do intestino, causando dor, náusea, vômito e diarreia. Além disto, a contaminação por arsênio inorgânico pode provocar a diminuição da produção de glóbulos brancos e vermelhos, causando fadiga, alteração dos batimentos cardíacos ou das funções nervosas (ATSDR, 2005).

A toxicidade crônica por compostos de arsênio inorgânico pela ingestão de água potável causa lesões cutâneas, sintomas respiratórios, como tosse e bronquite, abortos e neuropatia periférica. As exposições orais por períodos prolongados de arsênio inorgânico podem provocar alterações na pele, como o seu escurecimento e o aparecimento de pequenos calos ou verrugas na palma da mão, planta do pé ou dorso, alguns destes calos podem resultar em câncer de pele. Segundo ATSDR, (2005) o arsênio inorgânico é considerado cancerígeno para os seres humanos por diversas instituições de saúde pública. Um estudo em humanos com exposição oral de arsênio indicou que as lesões cutâneas normalmente começam a manifestar-se em níveis de exposição de cerca de 0,02 mg As/kg/dia. No entanto, outro estudo

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1221657/CA

sugere que as lesões podem aparecer em níveis ainda mais baixos (ATSDR 2007). Na Tabela 1 apresenta-se a dose letal 50 dos compostos de arsênio.

Tabela 1 DL_{50} dos compostos de arsênio em diferentes espécies químicas.

Espécies químicas	**DL_{50} em ratos (mg/kg)**
Arsina (AsH_3)	3
Arsenito (As(III))	14
Arsenato (As(V))	20
Ácido Monometilarsônico (MMA)	700-1800
Ácido Dimetiarsínico (DMA)	700-2600
Arsenocolina	>10000
Arsenobetaina	>10000

Fonte: (ATSDR, 2007)

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1221657/CA

3.1.4. Processos de tratamento de águas e efluentes de arsênio

Várias tecnologias têm sido investigadas para o tratamento de efluentes industriais contendo arsênio. As técnicas convencionais envolvem geralmente a aplicação de processos físico-químicos, tais como a oxidação/precipitação (oxidação com ar ou outra forma de oxidação química), coagulação / co-precipitação com ferro, cálcio e alumina; adsorção, osmose reversa, eletrocoagulação, troca iônica, biossorção, etc. (Kwon *et al*, 2010; Bhowmick *et al.*, 2014; Chammui *et al.*, 2014; Dodbiba *et al.*, 2009; Mohan e Pittman, 2007). Neste trabalho são desenvolvidas as tecnologias mais aplicadas industrialmente e em pesquisa.

3.1.4.1. Precipitação / co-precipitação química

A precipitação / co-precipitação é a tecnologia mais utilizada em plantas industriais para o tratamento de arsênio de águas subterrâneas, águas superficiais, água potável, lixiviados, drenagem de mina e efluentes industriais. Segundo a

USEPA, (2001) esta tecnologia reduz as concentrações de arsênio em até 0,050 mg/L e, em alguns casos, até 0,010 mg/L.

Segundo Tiwari & Pandey (2013), o método mais comum de remoção de arsênio de soluções aquosas é por precipitação sob a forma de sulfetos de arsênio, arsenato de cálcio e arsenato de ferro. No entanto, demonstrou-se que esses precipitados são ambientalmente instáveis sob certas condições e, portanto, não são adequados para a eliminação direta não controlada dos rejeitos, pois eles sofrem lixiviação (Khoe *et al.*, 2000; Khoe *et al.*, 1991). O As_2S_3 tem a sua menor solubilidade em pH abaixo de 4, porém, tem-se observado que esta solubilidade é significativamente mais elevada do que se acreditava (Khoe e Robins, 1988). No trabalho de Tiwari e Pandey (2013), sustenta-se que a precipitação em forma de sulfeto de arsênio não é a forma mais adequada, uma vez que é facilmente oxidado e mais solúvel em pH acima de 4.

Nishimura e Tozawa (1984) observaram que a adição de cal em excesso pode reduzir as concentrações de arsênio da solução para uma concentração menor do que 0,01 mg/L. No entanto, a quantidade de arsenato de cálcio, que é precipitado a um pH menor do que 8, não é estável em relação ao CO_2 na atmosfera, o que os converte em carbonato de cálcio, liberando o arsênio para a solubilização aquosa.

A precipitação / co-precipitação com Fe(III), tem sido utilizada ao longo dos anos para a remoção de arsênio de soluções de processo hidrometalúrgico e efluentes. Ele geralmente envolve o ajuste do pH e a adição de um precipitante químico ou coagulante, que podem ser sais de ferro (cloreto férrico, sulfato férrico), sulfato de amônio e alúmen (sulfato de alumínio). Para o ajuste do pH, usa-se cal, calcário, hidróxido de cálcio, hidróxido de sódio. Diferentes autores chegaram à conclusão de que a adição de um oxidante químico pode aumentar a eficácia do processo. Este procedimento deve ser realizado como um passo de pré-tratamento ou como parte do processo de precipitação (USEPA, 2001). Alguns processos de pré-tratamento que oxidam As(III) para As(V) incluem ozonização, foto-oxidação ou a adição de produtos químicos oxidantes, tais como permanganato de potássio, hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio (USEPA, 2000- 2001; MSE, 1998).

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1221657/CA

Segundo a USEPA, (1995) os fatores que afetam o desempenho da precipitação / co-precipitação são: estado de valência de arsênio; a presença do As^{+3} (estado mais solúvel) pode reduzir a eficiência de remoção; o pH, em geral maximiza a remoção de arsênio na faixa de pH em que a espécie é menos solúvel; a presença de outros metais ou contaminantes podem afetar a eficácia do processo, por exemplo, o sulfato poderia diminuir a remoção de arsênio em processos que usa cloreto férrico como coagulante, enquanto a presença de cálcio ou ferro pode aumentar a remoção de arsênio nestes processos. Esta tecnologia gera um lodo residual, que normalmente requer tratamento posterior.

Segundo Robin (2001), a precipitação / co-precipitação é geralmente um processo complexo e que depende de uma variedade de fatores, incluindo a especiação de arsênio, os tipos de precipitantes químicos e suas respectivas concentrações, o pH e a presença de outros produtos químicos no efluente a ser tratado. Como resultado, o mecanismo particular que resulta na remoção de arsênio, através do tratamento de precipitação / co-precipitação, em alguns casos, não é completamente compreendido. Por exemplo, o mecanismo de remoção no tratamento de As(V) com Fe(III) tem sido debatido em vários trabalhos, como já mencionado anteriormente (BORDOLOI *et al.*, 2013; CUI *et al.*, 2014).

Tiwari e Pandey (2013) observaram que, em concentrações relativamente elevadas de Fe(III) e As(V), e pH < 2, a precipitação resulta na formação de arsenato de ferro ($FeAsO_4.2H_2O$). No entanto, em baixas concentrações de As(V) e concentrações elevadas de Fe(III), ocorre a co-precipitação de arsênio com hidróxido férrico.

De Klerk *et al.* (2012), estudaram a co-precipitação do As(V) com Fe(III), através do circuito continuo de co-precipitação de 3 etapas, que envolveu a neutralização com cal e hidróxido de sódio, a uma razão molar Fe/As:4 e, a pH igual a 8. Os resultados indicaram que o tipo de base e a configuração do circuito de co-precipitação influenciaram significativamente na concentração de arsênio residual dissolvido. Os autores também concluem que a neutralização com $Ca(OH)_2$ foi mais eficaz na remoção de arsênio do que o NaOH. Assim para uma concentração inicial

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1221657/CA

de As(V) = 1418 mg/L atingiu-se uma concentração final de 0,024 e 0,008 mg/L a pH 4 e 8, respectivamente.

Bordoloi *et al.* (2013) pesquisaram a remoção de arsênio e ferro de efluentes por oxidação-coagulação. O processo de tratamento em três etapas envolveu: (1) pH alcalino condicionado por $NaHCO_3$; (2) oxidação de arsenito e íon ferroso através de $KMnO_4$, sob condições alcalinas de pH; (3) a coagulação através de $FeCl_3$. Resultados mostram que o As(III) e Fe(II), atingiram uma concentração final menor do que 5 µg/L e 0,1 mg/L, a partir duma concentração inicial de 0,1-0,5 mg/L e 0,3-5 mg/L, respectivamente, para a faixa de pH entre 7-7,5 para um tempo de 60 minutos.

No trabalho de Jia e Demepoulos (2008), estudou-se a remoção do arsênio em efluentes de processos industriais metalúrgicos, através da neutralização com cal e co-precipitação de arsênio com Fe(III) para precipitar arsênio em forma de arsenato. A precipitação foi realizada a uma temperatura de 22 ºC, para a faixa de pH entre 4-8, em sistema de batelada. Os resultados mostraram que a máxima remoção de arsênio foi alcançada mediante a neutralização a pH = 8 (arsênio foi reduzido em pelo menos 75%). O autor também observou a associação de Ca(II)-Fe(III)-As(V).

Recentemente, no estudo de Cui *et al.* (2014), foi aplicado um novo processo em três etapas (neutralização, oxidação e coagulação) continuas de co-precipitação de arsênio, através de Fe(II) e cal, para o tratamento de efluentes ácidos de plantas metalúrgicas. Primeiramente o processo foi estudado em escala laboratorial, e após obter os parâmetros ótimos, foi aplicado em escala piloto, na qual os autores obtiveram bons resultados. Finalmente, foi avaliada a remoção de arsênio de efluentes ácidos em escala industrial. Os resultados mostraram que, para um pH = 5, uma concentração inicial de [As] = 10,1 mg/L, razão molar Fe/As = 4 e tempo de 180 minutos, atingiu-se uma concentração, menor do que 0,3 mg/L de arsênio.

A Tabela 2 apresenta o desempenho dos processos de precipitação / co-precipitação, aplicados eficientemente em escala piloto e escala industrial.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1221657/CA

Tabela 2 Precipitação / co-precipitação de processos aplicados em escala piloto e escala industrial.

Indústria	Efluente	Escala	Concentração de Arsênio (mg/L)	Processo e agente precipitante
Processamento de metais	Água de lavagem de fundição de chumbo	Piloto	Inicial: 3,3 Final: 0,007	Precipitação Mineral-like. (informações adicionais não disponíveis)
Processamento de metais	Estouro espessante da fundição de chumbo	Piloto	Inicial: 5,8 Final: 0,003	Precipitação Mineral-like. (informações adicionais não disponíveis)
Processamento de metais (América Nuken)	Águas residuais de lavagem do gás	Industrial	Inicial: 69,6 – 83,7 Final: <0,02-0,6	Oxidação química, seguida da precipitação com sais férricos.
Processamento de metais (Minério de Ag)	Lixiviado da recuperação de Cu, Ag e Sb de minérios.	Industrial	Remoção de 95-98% de As.	Efluente ácido, precipitação química com sulfato de cobre.
Processamento de metais (Timons-Canada)	Lixiviados da torta do filtro de purificação da solução de sulfato de zinco.	Industrial	Remoção de 98 % de As.	Efluente ácido, precipitação química com sulfato de cobre.

Fonte: USEPA (1990, 1996, 1998) Adaptado

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1221657/CA

3.1.4.2. Adsorção

A adsorção é a tecnologia mais avaliada em pesquisas para remoção de arsênio. Sabe-se que a adsorção desempenha um papel importante no controle do destino e transporte de contaminantes de metais no ecossistema. Além disso, é também importante selecionar adequadamente o sorvente, para que sua aplicação seja bem sucedida. As principais vantagens de aplicação dos processos de adsorção em larga escala para a demanda de tratamento de água são: não toxicidade, absorventes disponíveis de parâmetros cinéticos e características conhecidas de adsorção. Até o momento, os pesquisadores têm direcionado seus estudos para o desenvolvimento de materiais de baixo custo e examinaram a eficácia de vários

adsorventes inorgânicos e orgânicos naturais, como zeólita, bentonita, pirita, cinza, cascas de cacau etc. (Kwon *et al.*, 2010). Na literatura pode ser encontrada uma infinidade de artigos referentes à adsorção de arsênio, em escala laboratorial.

No trabalho de Chammui *et al.* (2014), estudou-se a adsorção de As(III) e As(V) de solução aquosa a 25 °C, pelo adsorvente leonardita, em efluentes de águas subterrâneas de atividades agrícolas no sistema de batelada. Neste estudo foi utilizado leonardita no tamanho de 75 µm, provendo uma remoção de quase 100% de As(III) e As(V). O tempo ótimo de contato foi de 7 horas, a pH=7, tanto para As(III) e As(V).

No estudo de Bulut *et al.* (2013), foram comparados quatro adsorventes feitos de pirita, para remover o arsênio de efluentes de processos da mineração *Kütahya Emet Colemanites,* em solução aquosa. Os adsorventes foram pirita pura, resíduos de pirita pura, pirita seca, pirita de resíduos secos. Os resultados mostraram que a adição de 5 g/L de pirita de resíduos secos, tem alto potencial de adsorção de arsênio, com a capacidade de reduzir a concentração de As(V) de uma solução aquosa de 10 mg/L para 10 µg/L (99%), a pH= 5. No trabalho de Heidari *et al.* (2011), avaliou-se o alumínio revestido pela pedra-pomes como adsorvente, para a remoção de As(V) de águas de rios da província de *Qorveh*, localizado em *Kurdistan (Irã).* Os resultados mostraram que a adsorção de As(V) foi extremamente influenciada pelos íons fosfato. Além disso, verificou-se que mais de 98% de As(V) foi removido por 10 g/L do adsorvente, para uma concentração inicial de 250 mg/L, a pH = 7 e tempo de 160 minutos.

Um estudo de Kwon *et al.* (2010) sobre a remoção de metais pesados bivalentes (Cd, Cu, Pb, e Zn) e As(III), em solução aquosa sintética (simulando um efluente metalúrgico), usando como adsorvente a escória, mostraram que as eficiências de remoção de Pb, Cu, Zn, Cd e As, foram 94, 70, 63, 59 e 14%, respectivamente, o tempo de reação de 24 horas, com uma concentração de sorbato de 1 mmol/L, a pH= 5, tamanho de partícula da escoria = 0,1 - 0,2 mm, e concentração de adsorvente de 60 g/L. O estudo não demonstrou eficiência para a adsorção de As(III). Da mesma forma, Zheng *et al*. (2011) estudaram a remoção de arsênio de águas superficiais em solução aquosa, por adsorção, usando como adsorvente a mistura de fluoreto de polivinilideno (PVDF)/zircônia. Os ensaios de adsorção em PVDF/zircônia, demonstraram que o adsorvente é eficaz para remover arsenato e bactérias numa ampla faixa de pH, com alta eficiência entre pH 3 e 8.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1221657/CA

3.2.
Selênio
3.2.1.
Aspectos físico-químicos do selênio

O selênio pode se apresentar em quatro diferentes estados de oxidação mais comuns: seleneto (Se(II)), selênio elementar (Se(0)), selenito (Se(IV)) e selenato (Se(VI)), sendo que as formas oxidadas selenato e selenito são altamente solúveis em água, enquanto que o selênio na sua forma elementar é praticamente insolúvel. A forma selenato é predominante em altos potenciais eletroquímicos, no entanto, para potenciais moderados selenito é a espécie predominante (Mohammad, 2013).

Segundo Huang (2000) e Twidwell *et al.* (2004), o selênio dissolvido existe como as seguintes espécies:

(Se(VI)) em selenato $HSeO_4^-, SeO_4^{-2}$ e ácido selênico H_2SeO_4

(Se(IV)) em selenito $HSeO_3^-, SeO_3^{-2}$ e ácido selenoso H_2SeO_3

(Se^{2-}) em selenetos Se^{2-}, HSe^-

(Se^{1-}) em selenocianatos $HSeCN, SeCN^-$

Dependendo do pH e da condição de oxidação/redução, na faixa de pH entre 7 e 9 em água subterrânea, apenas formas aniônicas de selenito e selenato são encontradas (WQA, 2014). As equações 3, 4, 5 e 6 mostram a reação de dissociação do ácido selenioso e selênico.

Reação de equilíbrio de dissociação do ácido selenioso:

$H_2SeO_3 = H^+ + HSeO_3^-$ pKa = 2,57 (3)

$HSeO_3^- = H^+ + SeO_3^{2-}$ pKa = 8,32 (4)

Reação de equilíbrio de dissociação do ácido selênico:

$H_2SeO_4 = H^+ + HSeO_4^-$ pKa = -2,01 (5)

$HSeO_4^- = H^+ + HSeO_2^-$ pKa = 1,8 (6)

Sob condições oxidantes, Se(VI) predominará em valores de pH inferiores a 8,15 e o ânion seleneto divalente (Se^{2-}) tende a demonstrar comportamento químico similar ao do íon sulfato (WQA, 2014). Segundo Twidwell *et al.* (2004), o selênio na sua forma mais reduzida, como H_2Se, ocorre como um gás tóxico, no entanto, é rapidamente oxidado a selênio elementar na presença de ar. Da mesma forma. Da Figura 2 pode-se inferir que o selenito é reduzido a selênio elementar em

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1221657/CA

condições redutoras. As espécies predominantes, sob condições redutoras são as espécies de Se(IV). Em pH menor do que 8,15 o ânion biselenito monovalente $HSeO_3^-$ predomina e, em valores de pH superiores a 8,15, o selenito bivalente SeO_3^{2-} irá se formar. O SeO_4^{2-} é a espécie predominante em uma ampla faixa de pH em condições oxidantes.

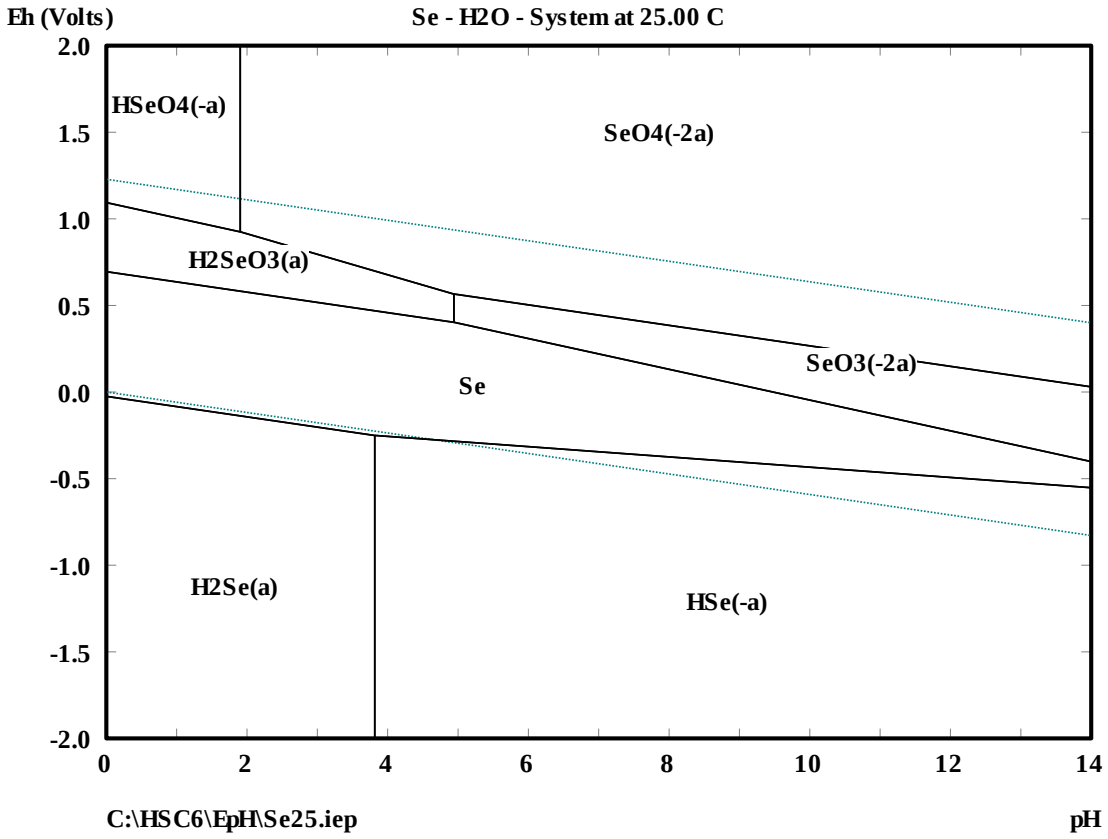

Figura 2 Diagrama de Eh-pH para Se-H_2O, atividade de Se =10^{-3} mol/L, 25 °C. (calculado com o programa HSC 5.1)

Os oxiradicais instáveis de selênio (SeO_3^- *e* $HSeO_4^{2-}$) foram observados como espécies de Se(V) em solução aquosa. Essas espécies são consideradas intermediarias com curtíssimo tempo de vida (milissegundos). O íon SeO_3^- ($\Delta G_f^\circ = -201{,}6\ kJ/mol$) é produzido pela oxidação de Se(IV) a pH<11 e em pH>11 é formado $HSeO_4^{2-}$ ($\Delta G_f^\circ = -358{,}2\ kJ/mol$) (Klaning, 1986 e Mohammad *et al.*, 2013).

Também o selênio encontra-se em seu estado natural juntamente com o enxofre ou, ainda, sob a forma de selenetos em alguns minerais complexos, tais como seleneto de cobre e prata (CuAgSe), seleneto de chumbo (PbSe), seleneto de

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1221657/CA

prata (Ag_2Se), seleneto complexo de cobre, titânio e prata ($(CuTiAg)_2Se$) e, ainda, seleneto de cobre e chumbo (PbCuSe) (De Lima *et al*., 2007).

A Tabela 3 lista as características e possíveis fórmulas dos estados de oxidação do selênio encontrados em ambientes naturais.

Tabela 3 Formas químicas do selênio no ambiente

Nome	Fórmula	Características
Estado de oxidação (-2)		
Selenetos	Se^{2-}	É encontrado em ambientes redutores, ex. solos, sedimentos. Forma complexo metálico e é altamente imóvel.
Seleneto de hidrogênio	H_2Se	Gás, instável em ar úmido; descompõe-se a Se^0 em água; pK_1=3,9, pK_2= 11 (Merck Index, 1996)
Selenito de sódio	Na_2Se	Cristal, decompõe-se lentamente em ar (MERCK index, 1996)
Estado de oxidação (0)		
Selênio elementar	Se^0	Estável em ambientes redutores
Estado de oxidação (+4)		
Selenito	SeO_3^{2-}	Forma solúvel, comum em condições suavemente oxidantes, ex. solos e partículas de ar. Predominantemente $HSeO_3^{1-}$ em pH=7.
Ácido selenioso	H_2SeO_3	Tem pK_1=2,8, pK_2=8,5 (Barceloux, 1999). É protonado em condições ácido/neutro. É facilmente reduzido a selênio elementar pelo dióxido de enxofre em ambientes acidificados por microorganismos.
Estado de oxidação (+6)		
Trióxido de selênio	SeO_3	Cristal branco, forma ácido selênico em água. É estável em ambientes oxidados, é muito móvel em solos, estando prontamente disponível para as plantas.
Ácido selênico	H_2SeO_4	pK_2=1,7 (Barceloux, 1999), lentamente convertido às formas mais reduzidas, não é tão fortemente absorvido como Se(IV). Ác. forte que não é protonado no pH de águas naturais.
Selenato	SeO_4^{2-}	Ânion predominante a pH=7, é estável em ambientes oxidados.

FONTE: (Barceloux, 1999; Nutall, 2006; Kern, 2006; Nutall, 1984; Aylett, 1973; Merck index, 1996) Adaptado.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1221657/CA

3.2.2.
Fontes de selênio

O carvão e o petróleo são as principais fontes naturais que contribuem com emissões de selênio no ambiente. Segundo Moore & Mahmoudhhani, (2011) grande parte das ocorrências de carvão contém selênio, e isto carrega selênio para as indústrias que extraem, processam ou usam carvão, como a mineração, metalurgia, geração de energia termelétrica, aterro de cinzas, etc. (Geoffroy e Demopoulos, 2010; Smith *et al.,* 2005). As principais fontes de extração de selênio são os minérios de cobre, zinco e ouro, dos quais o selênio é recuperado como subproduto a partir dos processos de refino eletrolítico. Segundo Mohammad *et al.* (2013), as refinarias de cobre e de zinco geram efluentes de soluções ácidas que contêm quantidades significativas de selênio, tipicamente na forma de selênio com valência quatro, que variam de 20 até 4000 mg/L. O autor também observou que a presença de selênio nos sulfetos de metais e produtos pirometalúrgicos, resulta em contaminação de soluções de lixiviação e eletrólitos no tratamento hidrometalúrgico de minérios sulfetados e de resíduos. Diferentes autores relataram que o selênio também é encontrado em efluentes de usinas termelétricas, refinarias de petróleo e nas instalações de fusão de metais, além das indústrias de produção de vidro, pigmentos, placas fotovoltaicas de captação de energia solar e semicondutores (Kashiwa *et al.*, 2000; Lawson e Macy, 1995; El-Shafey, 2007).

Segundo De Lima *et al.* (2007), alguns tipos de petróleo, produzidos a partir de certas formações geológicas marinhas contém níveis elevados de selênio. Em atividades relacionadas ao refino de petróleo, existem, em geral, três tipos de efluentes que podem carrear selênio, são eles: águas contaminadas e/ou coletadas a céu aberto, águas de refrigeração, águas de processos. Assim, o volume e a composição desses efluentes variam enormemente, em função do tipo de petróleo processado e da forma de operação nas diferentes unidades de processamento. Em particular, as chamadas "águas de processo" são geradas a partir do contato direto de água captada com o óleo durante os processos de dessalinização do óleo cru, no processo de retificação com vapor e, ainda, durante a purga das caldeiras. De uma forma geral, a concentração de selênio nos efluentes gerados em uma unidade de refino de petróleo pode variar entre 170 a 4900 μg/L (Twidwell *et al.,* 1999).

Outra fonte importante de emissão de selênio são as águas residuais de atividades agrícolas (drenagem de áreas agrícolas de solos seleníferos, muito

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1221657/CA

comuns no oeste dos Estados Unidos). O selenato é a espécie predominante em drenagem agrícola. Os níveis variam tipicamente de 0,01 a 1 mg/L (De Lima *et al*., 2007). No trabalho de Ye *et al.* (2003), foi detectado o íon seleniocianato ($SeCN^-$) no efluente gerado em uma planta de gaseificação de carvão (termelétrica). A concentração da espécie iônica de selênio era de 1,44 mg/L, estando associada, ainda, à presença de arsênio (0,46 mg/L) e boro (46,5 mg/L). Na Tabela 4 são apresentadas as concentrações de selênio em efluentes encontradas durante a mineração, processamento e uso de carvão.

Tabela 4 Fontes de selênio e suas concentrações.

Processo Industrial	Selênio concentração
Água subterrânea em mineração de carvão	3-3000 µg/L
Pilha de armazenamento de carvão (lixiviados)	1-30 mg/L
Dessulfurizarão de gases de combustão FDG (processos com água)	1-2700 mg/L
Dessulfurizarão de gases de combustão FDG (lama)	0,2-19 mg/L
Liquefação do carvão (processos com água)	100-9020 µg/L
Gaseificação (rejeito)	0,8-100 µg/L
Processamento do carvão	0,2-500 mg/L
Efluentes de petróleo cru	1,3-5,2 mg/L
Efluentes de refinarias e metalúrgicas	Maior que 75 µg/L
Mina de carvão subterrânea (efluente)	3-330 µg/L
Efluentes de mineração de ouro	200-33000 µg/L
Efluentes e/ou soluções de descarte de mina de uranio	1600 µg/L
Efluentes de refinaria de petróleo	170-4900 µg/L
Água ácida despejada (mina)	1000-5000 µg/L
Fundição de chumbo (água de lavagem)	3000 µg/L
Águas subterrâneas na fundição de cobre	2000 µg/L
Tratamento de água de estouro da fundição do chumbo	1600 µg/L
Efluentes do processamento de metais preciosos	10000 µg/L

Fonte: Moore e Mahmoudkhani (2011), Vancouver (2011), Twidwell *et al*., 1999. (Adaptado)

3.2.3. Toxicologia de selênio

O selênio é um elemento essencial no metabolismo humano e, como outros oligoelementos, é tóxico em altas concentrações (Nutall, 2006; Lochitch, 1989).

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1221657/CA

Embora a intoxicação por selênio não seja relatada com frequência em humanos, os incidentes incluem acidentes de trabalho e ingestões acidentais (Glover, 1970). Ao se exceder o nível aceitável de ingestão de 400 microgramas por dia, o indivíduo pode ser levado à selenose. A selenose afeta cabelos, unhas, pele e o sistema nervoso. Em situações extremas, danos permanentes ao sistema nervoso são observados (Tan, 2003).

A toxicidade aguda (exposição de curto prazo ao selênio), provocada pela inalação de grandes quantidades de dióxido de selênio ou oxicloreto de selênio, pode causar dificuldades respiratórias graves, que aparecem várias horas após a exposição. O contato cutâneo com dióxido de selênio pode causar queimaduras. Segundo o NIOSH (2014), a exposição da pele ao pó de dióxido de selênio pode causar uma erupção cutânea e salpicos deste podem causar irritação nos olhos. Já a toxicidade crônica (exposição em longo prazo) do selenito de sódio, selenato de sódio e dióxido de selênio podem causar palidez, perturbações do estômago, nervosismo, odor a alho do hálito, fluido na cavidade abdominal, danos no fígado e anemia, que têm sido relatados em animais (NIOSH, 2014).

No caso do setor minero-metalúrgico é sabido que o maior risco de exposição ao selênio ocorre pela inalação, o que pode provocar náuseas, cansaço e irritação das mucosas. Quando o nível de exposição é extremamente elevado pode suceder a ocorrência de retenção de líquido nos pulmões, bem como o surgimento de bronquite, de asma brônquica ou, ainda, eventos de calafrios, febre, dor de cabeça, dor de garganta, conjuntivite, vômitos, dores abdominais, diarreia e, em casos mais raros a dilatação do fígado (De Lima *et al.*, 2007). O estudo de Schellmann *et al.* (1986) relata que um trabalhador foi exposto a uma mistura eruptiva contendo ácido selênico. Mesmo após uma rápida neutralização com hidróxido de sódio, o trabalhador faleceu 90 minutos depois com sintomas de circulação instável e edema pulmonar. A autopsia concluiu edema pulmonar hemorrágico e dilatação do coração. O selênio encontrado no tecido pulmonar foi elevado (25 µg/g de peso corporal). Concluiu-se morte pela inalação de vapores de selênio após exposição aguda de selênio.

O trabalho de Koppel, (1986) relatou sobre a ingestão maciça de dióxido de selênio. Um homem com 17 anos de idade foi declarado morto 45 minutos depois da ingestão de 10 g de dióxido de selênio. O relatório da necropsia informou que as concentrações de selênio foram 741 µg/g no fígado, 450 µg/g no rim e 234 µg/g no

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1221657/CA

coração (assumido como peso seco por causa das concentrações muito elevadas). A descoberta mais impressionante foi uma intensa coloração laranja-marrom da pele e vísceras. A Tabela 5 detalha um relatório de selênio no sangue e tecido post-mortem.

Tabela 5 Relatório publicado com ênfase em post-mortem de selênio no sangue e tecido.

Informe	Idade e sexo	Sangue µg/L	Fígado µg/L	Rim µg/L	Coração µg/L	Final
1	17 M	38000	741	450	234	Fatal 3 h
2	44 M	18400	7,25	6,5		Fatal 1,5h[a]
3	24 M	13000	45	35	50	Fatal 4h[b]
4	22 F	1430	19	15		Fatal 15h[b]
5	52 F		3,5		15	Fatal-8h[b]
6	43 M		2,0	21		Sem toxicidade[b]
7	Adulto		0,30-6,0			Sem toxicidade[c]
8	Adulto		0,88-2,60	1,38-7,79	0,7-1,85	Estudo de referência

[a] inalação [b] concentração em tecido [c] autopsia
M masculino F feminino
Fonte: Nutall, 2006

ACGIH (2014) relatou que os valores de DL_{50} de compostos de selênio solúveis (selenito e selenato) para vários animais e por diferentes vias de administração variaram de 1 até 6700 mg/kg de peso corporal para toxicidade aguda. A Tabela 6 apresenta a toxicologia aguda em animais de alguns compostos de selênio.

Tabela 6 Toxicologia aguda de selênio.

Toxicidade Aguda de Selênio	
Ratos	DL_{50} 7 mg/kg de peso corporal (selenito de sódio) oral
	DL_{50} 138 mg/kg de peso corporal (sulfetos de selênio) oral
	DL_{50} 6700 mg/kg de peso corporal (selênio elementar) oral
Coelhos	DL_{50} 2,25 mg/kg de peso corporal (selênio de sódio) oral
	DL_{50} 1 mg/kg de peso corporal (selenito) oral
Cavalos	DL_{50} 13 mg/kg de peso corporal (selênio de sódio) oral
Porcos	DL_{50} 5,06 mg/kg de peso corporal (selênio de sódio) oral

Fonte: Nuttall, 2006; USEPA (CASRN 7782-49-2), 1991; Cummins e Kimura, 1971; Painter, 1996; NTP 1996.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1221657/CA

3.2.4.
Processos de tratamento de águas e efluentes contendo selênio

Existem várias tecnologias aplicadas com sucesso em escala industrial, tais como co-precipitação com ferro, tecnologia ABMetTM, redução com ferro zero-valente (ZVI), osmose inversa e, tecnologias avaliadas em pesquisas como precipitação, microfiltração por membrana, nanofiltração, troca iônica e redução catalisada. Das tecnologias mencionadas para tratamento de selênio desenvolveremos as mais importantes.

3.2.4.1.
Co-precipitação com ferro

É uma técnica aplicada industrialmente. Está tecnologia é um processo de adsorção em duas etapas, onde o sal férrico é adicionado à água em condições adequadas, de tal modo que o hidróxido férrico e ferridrita (produto inicial da rápida hidrólise de Fe(III)) precipitam, resultando simultaneamente a adsorção de selênio na superfície.

A adsorção com ferridrita é o processo no qual o sal férrico, por exemplo cloreto férrico ($FeCl_3$) ou sulfato férrico ($Fe_2(SO_4)_3$), é adicionado ao efluente em condições adequadas (ajuste do pH, mistura rápida, adição do coagulante ou polímero, adição do floculante) para formar ferridrita sólida ($Fe_2O_3.1/2H_2O$), que é uma forma cristalina pouco solúvel de hidróxido férrico ($Fe(OH)_3$). A seguir, é mostrada a equação química simplificada.

$$Fe^{3+} + 3H_2O \leftrightarrow Fe(OH)_{3(s)} + 3H^+ \quad (7)$$

Precipitação com ferridrita e adsorção simultânea de selênio na superfície da ferridrita ou co-precipitação de ferro são geralmente usados para remoção de selenito, apresentando também eficiência para remover metais a pH neutro e alcalino. No entanto, é dependente do estado de oxidação do selênio e do pH da solução. Segundo Merrill *et al.* (1986), o selenito é fortemente adsorvido na ferridrita enquanto o selenato é fracamente ligado, portanto, a co-precipitação com ferro não é um processo eficaz para a remoção de selenato (Twidwell *et al.*, 1999).

Merrill *et al.* (1986) descreveram os mecanismos de adsorção de ferro/co-precipitação para remover selênio do efluente da lagoa de uma usina de carvão. O

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1221657/CA

processo de co-precipitação vem sendo testado em escala industrial. A tecnologia tem-se mostrado bastante eficaz para a remoção de selenito a um pH entre 4 e 6, diminuindo sua eficácia com o aumento do pH. Segundo Montgomery (1985), a co-precipitação do selênio com hidróxido férrico ou hidróxido de alumínio é eficiente em valores de pH acima de 7, porém este processo só apresenta eficácia para remoção de selenito (SeO_3^{2-}).

3.2.4.2. Tecnologia ABMet™

O processo consiste, simplificadamente, no emprego de biorreatores anaeróbios, os quais são recheados com carvão ativado granular (CAG). O carvão ativado, devido a sua elevada área superficial, serve como suporte para o crescimento de um biofilme formado por microrganismos heterotróficos anaeróbios específicos (segredo industrial), os quais são capazes de reduzir selenato e/ou selenito a selênio elementar (insolúvel).

Esse processo biológico que foi estudado exaustivamente em escala piloto, usando tanto efluentes de indústrias minero-metalúrgicas e efluentes de refinarias de petróleo, tem mostrado excelentes resultados. Já existem algumas plantas industriais em fase de operação, sendo que, na grande maioria de suas aplicações, o sistema ABMet™ tem atingido concentrações de selênio inferiores a 2 µg/L no efluente final (De Lima *et al.*, 2007).

3.2.4.3. Redução com ferro zero-valente (ZVI)

A redução com ferro zero valente é uma técnica utilizada industrialmente. A tecnologia ZVI ou ferro elementar reduz as formas oxidadas de selênio (selenito e selenato). Este ZVI pode ser de forma granular, pó ou fibrosa (NSMP, 2007), sendo a forma importante, pois está diretamente relacionada à química redox e ao mecanismo de adsorção. O processo ZVI atua como um agente redutor na reação redox. O ferro atua tanto como um catalisador como um doador de elétrons para a reação (Frankenberger *et al.*, 2004). Este elemento fornece uma fonte de Fe(II) e Fe(III), ambos podendo proporcionar uma maior redução e adsorção do selênio. Se

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1221657/CA

houver oxigênio presente na água, ou seja, processos aeróbicos, o ZVI será primeiramente oxidado, tal como é mostrado nas seguintes equações:

$$2Fe_{(s)} + O_2 + 2H_2O \leftrightarrow 2Fe^{2+} + 4OH^- \quad (8)$$

$$4Fe^{2+} + O_2 + 2H_2O \leftrightarrow 4Fe^{3+} + 4OH^- \quad (9)$$

$$Fe^{2+} + 2OH^- \leftrightarrow Fe(OH)_{2(s)} \quad (10)$$

$$Fe^{3+} + 2OH^- \leftrightarrow Fe(OH)_{3(s)} \quad (11)$$

A formação de $Fe(OH)_{2(s)}$, o qual é representado como um complexo ferrihidróxido de ferro(II) co-precipitado (por ex.: $Fe(II)^aFe(III)^b(OH)_{12}X.3H_2O$), onde X é o ânion intercalar (CO_3^{2-}, Cl^-)), é resultado do ZVI oxidado. A formação de $Fe(OH)_{2(s)}$ depende do pH e da concentração do Fe(II). A pH 4, a formação de $Fe(OH)_{2(s)}$ é maior do que a pH 5. A formação de $Fe(OH)_{2(s)}$ é a forma de ZVI necessária para a redução abiótica de selenato/selenito/selênio elementar. Para a redução química completa de selênio, a faixa ótima de pH se encontra entre 4 e 7. Na faixa de pH entre 7 e 9 ocorre a redução química e a adsorção.

Quando a água contendo selenato ou selenito entra em contato com ZVI, são produzidos uma variedade de produtos de ferro, que irão reduzir diretamente selenato/selenito/selênio elementar, ou também reduzir o selenato para selenito, e adsorver o selenito na ferridrita. A forma elementar de selênio é insolúvel e permanece no meio na forma de nanopartículas incorporadas na matriz do sólido de ferro. As equações 12 e 13, resumem as reações globais de ZVI.

$$3Fe^0_{(s)} + SeO_4^{2-} + 8H^+ \leftrightarrow 3Fe^{2+} + Se^0 + 4H_2O \quad (12)$$

$$2Fe^0_{(s)} + SeO_3^{2-} + 6H^+ \leftrightarrow 2Fe^{2+} + Se^0 + 3H_2O \quad (13)$$

Outros oxianions, como carbonato, sulfato, nitrato e fosfato podem contribuir para a oxidação do ZVI, eles também podem ajudar a formar $Fe(OH)_{2(s)}$, que é um componente essencial para a redução de selênio. Uma infinidade de reações podem ocorrer usando este tipo de sistema de tratamento. Uma das reações secundárias é a redução do ácido para o gás hidrogênio, na presença de ferro elementar. Em sistemas onde sulfito está presente, ferro passará por uma reação redox com sulfito, formando Fe(II) e sulfeto de hidrogênio (EPRI, 2009).

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1221657/CA

Ferro zero valente pode ser usado para a remoção de selênio de águas através da redução dos oxianions de selênio para selênio elementar. No entanto, este método não é eficaz para a remoção de selenato, atingindo apenas 87% de eficiência de remoção (Mondal *et al.,* 2004; Zhang *et al.,* 2005).

Zhang *et al.* (2005) avaliaram o ZVI para remover o selenato com concentração inicial de 1000 µg/L, em presença de 5 mol/L de Cl^- e SO_4^{2-}. Os resultados mostraram que selenato foi rapidamente removido para oxihidróxidos de ferro. Em um tempo de 16 h, 100% e 56% de selenato foram removidos das soluções de Cl^- e SO_4^{2-} , respectivamente, para um sistema continuo fechado. Em condições abertas, foram removidos 100% e 93% de selenato, respectivamente. Dois mecanismos podem ser atribuídos à rápida remoção de selenato, um deles é a redução de selenato para selenito, seguido pela rápida adsorção de selenito pelo $Fe(OH)_2$, outra forma é a adsorção de selenato diretamente pelo $Fe(OH)_2$.

Uma pesquisa atual de Fu *et al.* (2016) avaliou a remoção do selenito de águas residuais por ZVI em presença de banho ultrasônico (40kHz) em diferentes pH entre 3 e 9. Para um concentração inicial de 10 mg/L de Se(IV) e pH igual a 3, 5, 7 e 9, foram atingidas concentrações finais de 0,4, 0,7, 1,3 e 3,4 mg/L, respectivamente, para um tempo de 120 minutos. No entanto, a concentração final do Se(VI) aumentou com o incremento do pH.

3.2.4.4. Precipitação

Geoffroy e Demopoulos (2009) pesquisaram a precipitação redutora do selenito para selênio elementar, a partir de uma solução ácida, através do ditionito de sódio ($Na_2S_2O_4$). A redução ocorreu em um reator em batelada, contendo 300 mg/L de selênio a 23 ºC. Os resultados mostraram que, a pH <1,7 e com excesso estequiométrico de ditionito, atingiu-se uma concentração inferior a 0,5 mg/L de selenito, em menos de 1 minuto. No entanto, observou-se que o precipitado não era estável na presença do subproduto de decomposição do ditionito e, após algumas horas, foi parcialmente re-dissolvido na solução.

Uma pesquisa mais atual de Geoffroy e Demopoulos (2011) avaliou a remoção de selenito da solução aquosa (solução de ácido fraco), através da precipitação com sulfeto de sódio, contendo 300 mg/L de selenito, a 23 ºC. Os

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1221657/CA

resultados mostraram que, a pH abaixo de 7 e com uma razão molar de sulfeto/selênio de 1,7/11, a reação de precipitação foi completa, atingindo-se 0,005 mg/L de selênio solúvel remanescente na solução, em um tempo de 10 minutos. Para um pH superior a 7 e inferior a 9,5, a precipitação de selênio foi incompleta, enquanto acima de pH 9,5, a solução tornou-se vermelho escura. A reação envolve a redução de selênio e a oxidação de sulfeto para os seus respectivos estados elementares.

No trabalho de Faria *et al.* 2004, estudou-se a remoção de selenato com pó de ferro. Os resultados mostraram que, para uma concentração inicial de selenato de 51 mg/L, a um pH igual a 7, atingiu-se uma remoção de 77,4% (concentração final de selenato foi 1,21 mg/L), em 5 horas, para uma concentração de pó de ferro de 1 g/L e, temperatura igual a 25 ºC. O autor também observou que, a pH igual a 3,5, atingiu-se uma remoção de 90% de selenato. No entanto, para pH igual a 11, não ocorreu nenhuma remoção de selenato em pó de ferro. Observou-se também que um aumento na carga de pó de ferro de 0,1 g/L para 5 g/L, resultou numa queda exponencial na remoção de selenato. Da mesma forma, no estudo de Koyama *et al.* (2000) sobre a remoção de selenato, através da redução química com pó de ferro, verificou-se que eficiência de remoção de selenito foi muito maior do que o selenato. Sob as mesmas condições experimentais, estudou-se a remoção de selenito com cobre metálico. Observa-se que o selenito de cobre não se adere ao metal de cobre (Ladriere, 1973). Segundo Zhang *et al.* (2000), os íons selenato e sulfato têm propriedades químicas muitos semelhantes, o que dificulta a remoção de selenato em solução de sulfato.

No estudo de Mondal *et al.* (2004) sobre a comparação dos metais de transição Ni, Fe, Co e Cu, os resultados mostraram que o pó de cobre tem a menor eficiência de remoção de selenato, em solução neutra. No trabalho de Faria *et al.* (2004), foi demostrado que metais como Fe, Ni, Co e Zn também têm a possibilidade de reduzir selenato para selenito.

Koyama *et al.* (2000) estudaram o cobre, ferro, zinco e alumínio em pó para reduzir/precipitar selenato, de uma solução com pH igual a 2. Eles constataram que o ferro foi o metal para remoção mais efetiva dentre estes quatro metais, com 98,5% de eficiência. O cobre teve a menor eficiência de remoção (2,5%). Ferro elementar também foi reportado, foi usado para remover selênio dissolvido de águas residuais (Mohammad *et al.*, 2013). Já foi mencionado que o ferro zero valente

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1221657/CA

(especialmente na forma de pó fino) é um agente eficaz para a remoção de selenato. Segundo Qiu *et al.* (2000a e 2000b), o ferro é um metal muito usado, é barato e os produtos da reação não são nocivos para o ambiente. No entanto, a eficiência de remoção de selenato é insignificante, por meio da goetita (<10%) (Mohammad *et al.*, 2013).

Outra pesquisa de Mondal *et al.* (2004) mostrou que, com as partículas bimetálicas de NiFe, removeu-se selenato por precipitação a uma velocidade mais rápida do que outras partículas de Ni e Fe separadamente. Os experimentos foram realizados com solução sintética de selenato de concentração 51 mg/L a 25 °C, usando pó bimetálico (NiFe) 0,5 g/L, durante 30 minutos. A Figura 3 contém os dados obtidos a partir destas experiências, onde mostra-se que o ferro, níquel e cobalto em pó fornecem uma remoção significativa de selenato (60%, 54% e 65,2%, respectivamente). O pó bimetálico NiFe apresenta uma ação sinérgica pela combinação da capacidade dos elementos individuais de Fe e Ni para a remoção de selenato e provou ser o mais eficiente para reduzir selênio.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1221657/CA

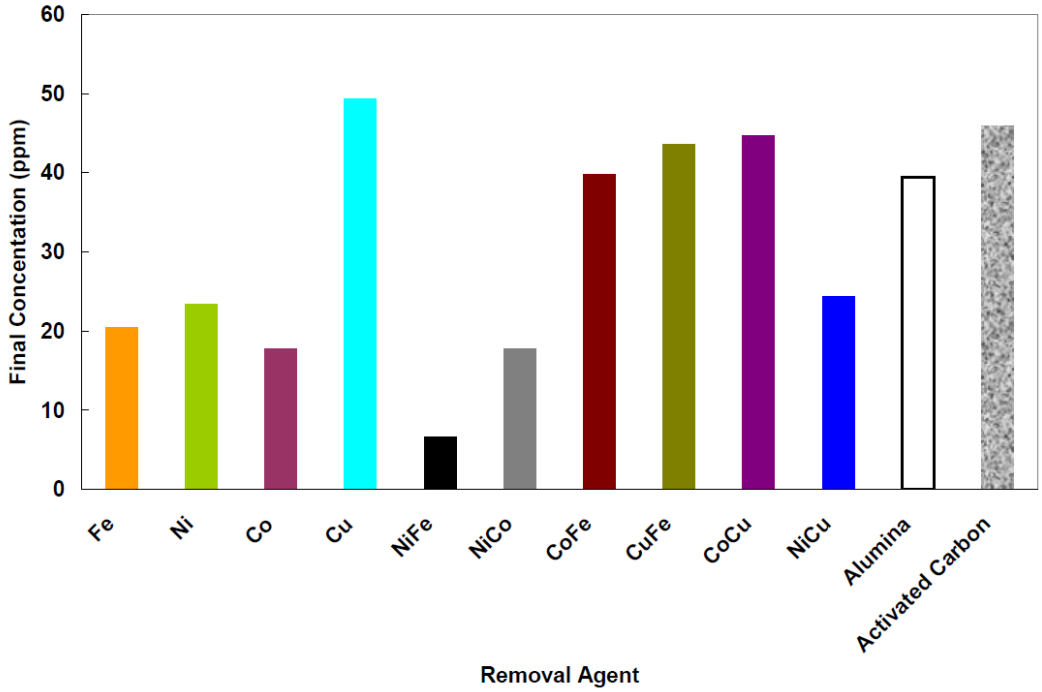

Figura 3 Concentração final de selenato, obtida pela remoção de metálicos e bimetálicos (pós de metais de transição). As experiências foram conduzidas a 25 °C, durante 30 min, para uma carga de 0,5 g/L, soluções de selenato contendo 51 mg/L (Faria *et al.*, 2004).

3.3.

Antimônio

3.3.1.

Aspectos físico-químicos do antimônio

O antimônio pode existir em quatro estados de oxidação (-3, 0, +3; +5). No entanto, é geralmente encontrado no meio ambiente, biológico e geoquímico predominantemente como pentavalente (Sb(V)) e trivalente (Sb(III)) (Sari *et al.*, 2012). Diferentes autores, como Andreae *et al.* (1981) e Filella *et al.* (2002), observaram que nos sistemas aquáticos naturais as espécies predominantes são $Sb(OH)_3$ e $Sb(OH)_6^-$. Em todos os sistemas aquosos investigados até hoje, Sb(V) é a espécie redox predominante (≥ 90% de Sb total dissolvido) (Johnson A. *et al.*, 2005, Targan *et al.*, 2013). A espécie Sb(III) é referida como sendo 10 vezes mais tóxico do que o Sb(V) (Gurnani *et al.*, 1994; Smichowski *et al.*, 1998). A espécie trivalente é estável em solução aquosa, porém o mesmo não ocorre com a espécie pentavalente.

A espécie SbO_2^+ existe em solução sob condições muitas ácidas, e $[Sb(OH)_6]^-$ ou SbO_3^- são as principais espécies presentes sob condições levemente ácidas, neutras e alcalinas (Brintzinger, 1948; Souchay e Peschanski, 1948; Ricca e D'amore, 1965; Pitman *et al.*, 1957). Existem poucos estudos sobre o equilíbrio de Sb(V) (Lefebvre e Maria, 1963; Baes e Mesmer, 1976). O pentóxido de antimônio, Sb_2O_5, é dificilmente solúvel em água e gera o ânion antimoniato mediante dissolução (Tourky e Mousa, 1948; Tourky e Wakkad, 1948). O hidróxido de antimônio é pouco solúvel em água.

Na faixa de pH entre 2 e 10, a solubilidade de Sb_2O_3 é independente do pH, indicando a formação de uma substância não dissociada, hidróxido de antimônio $Sb(OH)_3$ ou SbO(OH), às vezes chamado de ácido antimonito ($HSbO_2$). O Sb(III) está presente como SbO^+ ou $Sb(OH)_2^+$ em meio ácido e como $Sb(OH)_4^-$ ou SbO_2^- em meio básico. A baixa solubilidade do trióxido de antimônio, Sb_2O_3, em água (Schulze, 1883; Schuhmann, 1924; Bloom, 1939; Tourky e Mousa, 1948; Gayer e Garrett, 1952) tem limitado a quantidade de evidências físicas e químicas coletadas nas estruturas atuais das espécies iônicas formadas por Sb(III) em solução (Schuhmann, 1924; Brintzinger, 1948; Gayer e Garrett, 1952; Faucherre, 1954;

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1221657/CA

Pitman *et al.*, 1957; Jander e Hartmann, 1965; Mishra e Gupta, 1968; Ahrland e Bovin, 1974; Antonovich *et al.*, 1977). Espécies como $SbOH^{2+}$ e $Sb_2(OH)_2^{4+}$ também foram relatadas.

Pode-se observar na Figura 4 que, em meio aquoso, o antimônio está presente na forma de $HSbO_2$ e SbO_2^-, sendo a espécie aquosa predominante o $HSbO_2$ na faixa de pH entre 0 e 11. Em condições oxidantes, o antimônio pode ser precipitado como SbO_2 ou Sb_2O_5 em uma ampla faixa de pH. Em condições redutoras pode ser precipitado como antimônio elementar.

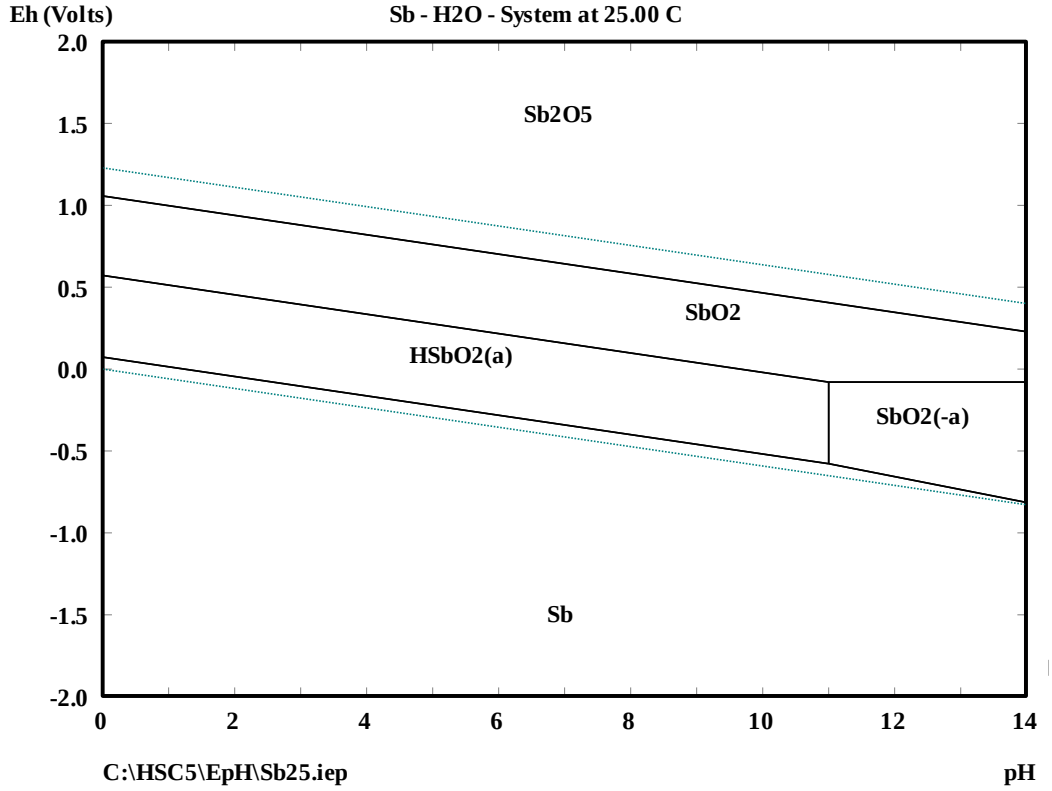

Figura 4 Diagrama de Eh-pH para Sb-H_2O, atividade de Sb =10^{-3} mol/L, 25 °C. (calculado com o programa HSC 5.1)

A Tabela 7 lista as espécies químicas do antimônio encontrado em ambientes naturais.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1221657/CA

Tabla 7 Espécies químicas comuns de antimônio.

Antimônio		
	Nome	Fórmula
Minerais	Sulfeto de antimônio (stibnita)	Sb_2S_3
	óxido de antimônio	Sb_2O_3
	Senarmontite (cúbico)	Sb_2O_3
	Cervantita	Sb2O4
Espécies aquosas (Sb(V))	Ácido antimonato	$Sb(OH)_5$
	Antimonato	$Sb(OH)_6^-(ou\ SbO_3^-)$
Espécies aquosas (Sb(III))	Ácido de antimonito	$Sb(OH)_3$ ou $HSbO_2$
	Antimonito	$Sb(OH)_2$
	Complexos de enxofre	$H_2Sb_2S_4$, $HSbS_4$
Gases	Stibnita	SbH_3
	Trimetilstibnita	$Sb(CH_3)_3$
Outras espécies	Metil stibnita	$(CH_3)Sb(OH)_2$
	Dimetil stibnita	$(CH_3)_2Sb(O)OH$
	Trimetil stibnita	$(CH_3)_3Sb$

FONTE: Dodd *et al., (*1998), Filella *et al.,* (2002), Wilson *et al.,* (2010).

3.3.2.

Fontes de antimônio

O antimônio pode entrar no ambiente aquático por meio de intemperismo natural de rochas, solos, escoamento de efluentes das operações de mineração e descargas de lixiviados industriais e municipais. Segundo Filella *et al.* (2002), o antimônio é um componente comum do carvão e do petróleo. A metalurgia de chumbo, ouro, cobre, prata são as principais fontes de antimônio. Na metalurgia de chumbo, por exemplo, o antimônio é obtido como subproduto de operações de fundição e é descarregado nos efluentes gerados pelo refino de chumbo (Filella *et al.*, 2002). Segundo Wang (2004) e Xiao *et al.* (2012), durante o eletrorrefino de cobre, a maior parte do arsênio, antimônio e bismuto contidos no anodo de cobre dissolvem-se no eletrólito durante a eletrólise, como resultado suas concentrações aumentam gradualmente. Portanto, a remoção das "impurezas de As, Sb e Bi" tornou-se um dos principais problemas ambientais enfrentados pelas usinas de fundição de cobre. Quando essas "impurezas" são removidas do eletrólito, são descarregadas em altas concentrações pelos efluentes industriais, tornando-se uma fonte potencial de polução de antimônio.

Filella *et al.* (2002) e outros autores concordam que outra fonte potencial de poluição de águas e efluentes é o trióxido de antimônio Sb_2O_3, que é usado em

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1221657/CA

retardadores de chama, revestimento de cabos de soldadura, catalisadores de polímeros, pigmentos de tintas e descolorante de vidro (Xi *et al.* 2011, Leng 2012). O antimônio elementar é usado em munições e na produção de baterias (Guo *et al.*, 2009, Filella *et al.*, 2002, Carlin 2000, Herbst *et al.*, 1985). No estudo de Filella *et al.* (2002), Wang *et al.* (2001) e Wilson *et al.* (2004), foi reportada a contaminação de águas e efluentes contendo Sb(III) na China, India, Nova Zelândia e, Japão.

Pesquisas indicam que a contaminação de antimônio também provém de deposição aérea; o antimônio acumula-se nas camadas superficiais do solo (Kabata, 1985, Loska *et al.*, 2004) e a sua concentração diminui com a profundidade. No estudo de Merharg *et al.* (2003) sobre a concentração de antimônio no solo em cinco regiões de mineração da Inglaterra, o valor de antimônio total encontrado variou de 11,9 a 710 mg/kg de solo. Em áreas próximas de indústrias de fundição de metais, a concentração de antimônio do solo foi ainda maior, 1489 mg/kg (Ainsworth *et al.*, 1990). Para Wilson *et al.* (2010), a maior parte da contaminação por antimônio origina-se de fontes de mineração e de emissões gasosas industriais.

Segundo a Geological Survey (2009), atualmente $1x10^5$ toneladas por ano de antimônio são consumidos mundialmente em uma variedade de indústrias, incluindo a produção de antimônio em mina (165.000 toneladas), em comparação com 40.500 toneladas consumidas em 2009. Outros autores acreditam que, além da contribuição antropogênica, o enriquecimento ambiental de antimônio ocorre naturalmente em áreas de mineralização geológica (Ragaini *et al.*, 1977; Filella *et al.*, 2002a; Wilson *et al., 2004;* Telford *et al., 2009*).

A Tabela 8 apresenta a concentração de antimônio em águas e efluentes.

Tabela 8 Concentração de Sb(III) em águas e efluentes.

Águas e Efluentes	[Sb(III)]	Referência
Águas não poluídas	< 1µg/L	Zheng *et al*. (2000)
Águas poluídas	Até 100µg/L	Zheng *et al*. (2000)
Águas da região de mineração	0,09-0,75 mg/L	Serfor-Armah *et al*. (2006)
Águas de efluentes de minas de ouro (Austrália)	Até 55 mg/L	Ashley e Lottermoser (1999)

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1221657/CA

3.3.3.
Toxicologia de antimônio

O antimônio e seus compostos foram considerados como poluentes de interesse prioritário pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA, 1979) e da União Europeia (Conselho das Comunidades Europeias, 1976). A exposição por inalação do antimônio pode produzir pneumonite, fibrose, danos da medula óssea e carcinomas. Brieger *et al.* (1954) observaram um aumento aparente de anormalidades cardíacas em trabalhadores cronicamente expostos ao trisulfeto de antimônio (0,6-5,5 mg/m^3).

A ordem geral de toxicologia das espécies de antimônio é dada como: organoantimoniais < antimonatos Sb(V) < antimonitos Sb(III) (He e Yang, 1999; Filella *et al*., 2002a).

Os primeiros sinais de toxicidade aguda de compostos de antimônio incluem hipotensão e taquicardia. Já a toxicidade crônica produz intoxicação, muitas vezes presente com alterações das unhas, erupções na pele e alopecia (ATSDR, 1992). A exposição crônica para doses mais baixas de compostos de antimônio causam principalmente complicações cardíacas. Para doses mais altas foi observado morte súbita em oito de cada 125 trabalhadores que foram expostos ao trisulfato de antimônio com concentração de 0,58 até 5,5 mg/m^3 (0,4 mg/kg de trisulfato de antimônio), por um tempo de 8-24 meses (Brieger *et al*., 1954). De acordo com o NIOSH (2014), a CL_{50} de compostos de antimônio por inalação em animais é de 50 mg Sb/m^3 e 0,5 mg Sb/m^3 para toxicidade aguda e crônica, respectivamente.

O trióxido de antimônio é considerado como um possível agente cancerígeno, apesar de ainda não ter sido comprovado tal efeito em humanos (Gurnani *et al.*, 1994; Gebel, 1997; Oorts *et al.*, 2008). No entanto, existe evidência de câncer por exposição de ratos ao óxido de antimônio (Gebel, 1997). Compostos de Sb(III) são tóxicos e podem ter potencial cancerígeno (De Boeck *et al.*, 2003). Há relatos de ocorrência de casos de câncer pulmonar em trabalhadores de minas de antimônio. O efeito cancerígeno poderia ter sido causado pela inalação de compostos de antimônio. Porém, como nestas minas há também exposição a outros compostos voláteis de metais tóxicos, não se pode afirmar se o antimônio é de fato cancerígeno (Boeck *et al*., 2003). Uma pesquisa de Schnorr *et al.* (1995), em uma fundição de antimônio no Texas nos anos de 1937 e 1971, relatou que o 91,5% de empregados apresentaram câncer de pulmão por exposição crônica. Outro estudo

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1221657/CA

na fundição de antimônio da Inglaterra indicou que os trabalhadores empregados antes de 1960 tinham o dobro da taxa de incidência de câncer de pulmão do que os trabalhadores atuais (Jones, 1994).

Potkonjak & Pavlovich (1983) estudaram a saúde de 51 trabalhadores de uma fundição expostos à poeira de óxido de antimônio. A concentração de poeira foi medida em 86 mg/m^3, das quais 80% das partículas eram inferiores a 5 mm de tamanho. Eles descobriram mudanças definitivas pulmonares, característica de pneumoconiose, essas mudanças eram evidentes em todos os trabalhadores da fundição. Outros sinais respiratórios que foram evidentes são: tosse crônica, conjuntivite e inflamação das vias aéreas superiores. A Tabela 9 mostra a toxicidade de aguda de antimônio em animais e humanos.

Tabela 9 Toxicologia aguda de antimônio em animais e humanos.

Toxicidade aguda de antimônio	
Ratos	DL_{50} 4480 mg/kg de peso corporal (acetato de antimônio) oral
	DL_{50} 115 mg/kg de peso corporal (tartarato duplo de Sb e K) oral
	DL_{50} 20000 mg/kg de peso corporal (trióxido de antimônio) oral
Ratos (peq.)	DL_{50} 600 mg/kg de peso corporal (tartarato duplo de Sb e K) oral
Peixes	$CL_{mín}$ 10-100 ppm (96 h) (compostos de antimônio)
Humano	LDL_O 2 mg/kg (oral, humano)

Fonte: Gebel 1997; Schnorr 1995; USEPA 1991; USEPA 1992; Watt 1983; NIOSH 2014.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1221657/CA

3.3.4.
Processos de tratamento de efluentes de antimônio

3.3.4.1.
Precipitação oxidação / redução de antimônio

Na literatura observa-se que poucas pesquisas foram desenvolvidas para o tratamento de antimônio de drenagem de mina, águas subterrâneas e efluentes industriais de tratamento de minérios, através do processo de precipitação oxidação/redução. Uma pesquisa de Wang *et al.* (2013) sobre a remoção de Sb(V) de drenagem de mina por bactérias redutoras de sulfato e oxidação/precipitação de sulfeto demostrou a viabilidade da utilização de bactérias para converter os íons sulfato em sulfeto que reduzem o antimônio, em forma de complexos como

precipitados, na faixa de pH entre 7 e 9. No entanto, neste processo, não se atingiram níveis menores do que 0,1 mg/L. Segundo o EPA (2004), a precipitação com sulfeto não é capaz de remover antimônio solúvel para níveis inferiores a 2,0 mg/L. A precipitação com cal não pode remover antimônio para níveis abaixo de 1,0 mg/L.

No trabalho de Belzile *et al.* (2001), foram utilizadas formas amorfas de oxihidróxidos de Fe(II) e Mn(II) naturais e sintéticos, para precipitar o Sb(III), em diferentes valores de pH, que foi ajustado e mantido com HCl e NaOH. Os resultados mostraram que, para um tempo de 7 dias e na faixa de pH entre 7,1 e 9,0, a precipitação de Sb(III) por oxihidroxido de Fe(II) natural e sintético foi maior do que 99%. Para um tempo de 3 dias, na faixa de pH entre 6,5 e 8,6, a precipitação de Sb(III) por oxihidróxido de Mn(II) natural e sintético foi maior do que 96%.

3.3.4.2. Adsorção

A adsorção de antimônio é considerada um método atraente, uma vez que provou ser eficiente e de simples de execução (Li *et al.*, 2012). Vários absorventes minerais, incluindo goetita, hematita, bauxita, caulinita, bentonita, óxido bimetálico de ferro-zircônio, grafeno, cinza e vermelho argila, etc. têm sido exaustivamente estudados para remoção de antimônio (Targan *et al.*, 2013; Li *et al.*, 2012; Leng *et al.*, 2012; Xi *et al.*, 2011; Rakshit *et al.*, 2011; Mitsunobu *et al.*, 2010).

Xi *et al.* (2010) pesquisaram a adsorção de antimônio utilizando bentonita. Os resultados mostraram que para uma concentração inicial de Sb igual a 1 mg/L, pH 6 e, temperatura de 25 °C, foram adsorvidos 100% de Sb(III) e 60% de Sb(V). Porém com o prolongamento do tempo de reação, observou-se uma dessorção de até 6% de Sb(III).

No trabalho de Leng *et al.* (2012), foi estudada a remoção de Sb(III) a partir de uma solução aquosa, utilizando grafeno como adsorvente. Considerando concentração inicial de antimônio de 10 mg/L, temperatura de 30 ºC, pH de 6,2 e tempo de reação de 3 h, os resultados mostraram uma adsorção de 60% de Sb(III). A pH 11, atingiu-se uma remoção de 99,5% de Sb(III). Uma pesquisa recente de Targan *et al.* (2013) estudaram a remoção de Sb(III) de águas residuais, utilizado cinzas e argila vermelha, no sistema em batelada. Para uma concentração inicial de

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1221657/CA

Sb igual a 200 mg/L, 0,5 g de adsorvente, pH menor do que 6 e tempo de 45 min, atingiu-se uma remoção de 95% de Sb(III).

As pesquisas mencionadas acima mostraram que a adsorção deve ser aplicada apenas para o Sb(III), uma vez que a adsorção de Sb(V) não apresentou níveis satisfatórios de remoção. Segundo a EPA/600/7-79/129 (2004) a adsorção com turfa e carvão não é uma tecnologia viável para remover antimônio.

3.4.
Bismuto
3.4.1.
Aspectos físico-químicos do bismuto

Os principais estados de valência do bismuto são 0, -3, +3 e +5. Este elemento é encontrado na natureza no estado trivalente Bi(III) como bismutinita BiS_3, bismita Bi_2O_3 e bismuto sulfeto-telúrico Bi_2Te_2S (El-Shahawi *et al.*, 2011). O Bi(III) formar-se em condições extremamente redutoras (E^o = -0,97V) e portanto é muito instável. O Bi(V) é altamente oxidante, sendo entretanto capaz de oxidar-se pelo oxigênio da água (E^o = +2,1V) (Smich, 1973). O Bi(III) é encontrado também como componente secundário em alguns minerais, tais como o chumbo, cobre e estanho (Reyes e Aguilera *et al.*, 2008).

O bismuto é um metal semelhante ao chumbo em propriedades físico-químicas (Smith, 1973), também é o metal mais pesado e raro do que suas contrapartes, e cerca de duas vezes mais abundante que o ouro. O mineral mais comum é bismutinita (Bi_2S_3) (USGS, 2010) e encontra-se geralmente com ou sem os seus produtos de oxidação bismita (Bi_2O_3) e bismutita $Bi_2(CO_3)O_2$. Geralmente, estes ocorrem em quantidades diminutas dentro dos minérios de outros metais, tais como ouro, prata, chumbo, zinco, e tungstênio. Outros minerais do bismuto são encontrados em depósitos de bismuto-ouro na China, incluindo bismuto nativo (Bi), montanita ($Bi_2TeO_6.2H_2O$), pavonita ($AgBiS_5$), hedleyita (Bi_7Te_3) e outros (Yunsheng *et al.*, 2005).

O bismuto não forma oxianions em solução aquosa. No estudo de Kyle *et al.* (2011), observou-se que o bismuto é apenas moderadamente solúvel acima de pH 4 (concentração de bismuto em solução de 0,01 a 0,1 mM), e em soluções fracamente ácidas ou alcalinas, precipita na forma de $Bi(OH)_3$ ou BiOOH. Bismuto forma uma série de complexos mono e polinucleares de hidróxido em pH elevado,

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1221657/CA

isto é $[Bi(OH)_2]^+$, $[Bi(OH)_3]$, $[Bi(OH)_4^-]$ *e* $[Bi_6O_4(OH)_4]^{6+}$ (Kragten e Decnopweever, 1993; Godfrey *et al.*, 1998).

Na Figura 5, pode-se observar que em meio aquoso o bismuto está presente na forma de $HBiO_2$, BiO_2^-, $BiOH^{2+}$, BiO^+, sendo a espécie aquosa predominante $HBiO_2$ a um pH superior a 5 e inferior a 13, em condições oxidantes. De forma similar, o bismuto pode ser precipitado como Bi elementar em condições redutoras para uma ampla faixa de pH.

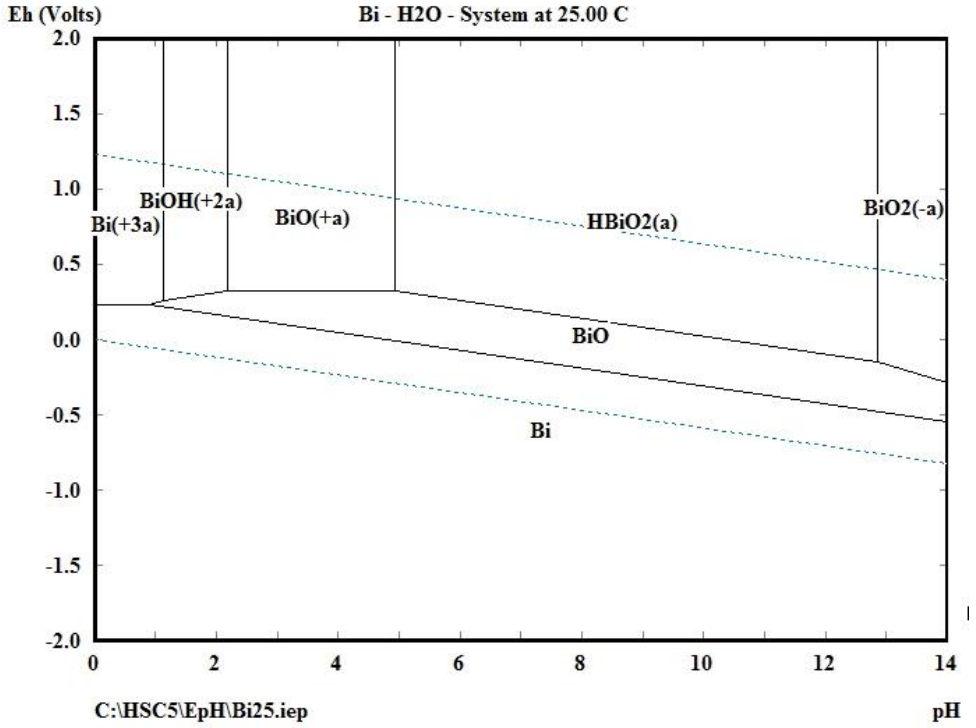

Figura 5 Diagrama de Eh-pH para Bi-H_2O, atividade de Bi =10^{-3} mol/L, 25 °C. (calculado com o programa HSC 5.1)

3.4.2.

Fontes de bismuto

Os minerais de bismuto estão quase sempre associados a outros minérios (Tokman, 2004 e Reyes-Aguilera *et al.*, 2008). Em 2015, a produção mundial de bismuto foi cerca de 5000 toneladas por ano. De forma similar às fontes de As, Se, Sb e grande parte do bismuto, produzido nos EUA é obtido como subproduto do refino de chumbo, cobre, estanho, prata e ouro (Guo *et al.*, 2005; Yang *et al.*, 2009). Segundo El-Shahawi *et al.* (2011), o bismuto é considerado um elemento

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1221657/CA

ambientalmente significativo e apresenta propriedades físicas e químicas importantes para ser utilizado em diferentes áreas. Bismuto e seus compostos são utilizados em grande escala na preparação de semicondutores, cosméticos, ligas, aditivos metalúrgicos, pigmentos de tinta e também na preparação e reciclagem de combustíveis nucleares de urânio (Guo *et al.,* 2005; Mane 2008; Sahan *et al.,* 2010).

3.4.3.
Toxicologia de bismuto

O bismuto pode ser classificado como um elemento de baixa toxicidade e de função biológica desconhecida (De Brätter *et al.,* 1995). Embora os casos de intoxicação por bismuto sejam muito raros, no caso de toxicidade crônica por compostos de bismuto se produz fraqueza geral, perda do apetite, febre, diarreia, dermatites e inclusive nefropatia (KLAASEN, 2001).

A baixa toxicidade dos compostos de bismuto é atribuída à sua baixa absorção pelo organismo, seja por inalação, ingestão ou contato com a pele.

Espera-se um aumento da quantidade de bismuto no meio ambiente, devido à sua maior utilização como substituto do chumbo, e a sua obtenção como subproduto da extração de metais (MATOS, 2007). Na Tabela 10 é apresentada a toxicidade aguda de bismuto em animais.

Tabela 10 Toxicologia aguda de bismuto em animais.

Toxicidade Aguda de Bismuto	
Ratos	DL_{50} 4042 mg/kg de peso corporal (nitrato de bismuto) oral
	DL_{50} 5000 mg/kg de peso corporal (oxido de bismuto) oral
	DL_{50} > 5,07 mg/L 4h, pó/névoa (oxido de bismuto) inalatória
	DL_{50} 2840 mg/kg de peso corporal (oxicloreto de bismuto) oral
Coelhos	DL_{50} > 4350 mg/kg de peso corporal (oxicloreto de bismuto) cutânea
Peixes	CL_{50} > 100 ppm (96 h) (compostos de Bi (III)) superior ao limite da solubilidade.

Fonte: USEPA, 1999; MERCK, 2014; IUCLID, 2014; Hach Company, 2009.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1221657/CA

3.4.4.

Processos de tratamento de efluentes de bismuto

3.4.4.1.

Adsorção

Sartape *et al.* (2012) estudaram a remoção de Bi(III) pelo processo de adsorção, utilizando carvão ativado da casca de coco seco como adsorvente em solução aquosa. Os resultados mostraram que a máxima adsorção de Bi(III) foi de 98,72%, para uma concentração inicial de Bi(III) igual a 250 mg/L, dose de adsorvente 0,7 g, agitação 160 rpm, por 240 min à temperatura de 299±2 K.

Adsorção de íons bismuto sobre grafite modificado quimicamente com ácido gálico foi estudada por Milica *et al.* (2012). O ácido gálico-carbono demonstrou uma eficiência de 98% para a remoção de íons Bi(III) a partir de soluções aquosas.

3.5.

Legislação e limites dos compostos de arsênio, selênio, antimônio e bismuto impostos pelos órgãos ambientais.

No Brasil, a resolução CONAMA Nº 430, de 13 de maio de 2011, que dispõe sobre padrões de lançamento de efluentes para descarte em corpos d'água e a resolução CONAMA Nº 357, do 17 de março de 2005, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água estabelecem limites máximos de selênio, arsênio e antimônio total em efluentes e águas, esses valores máximos permitidos encontram-se detalhados na Tabela 11. Em 2002, a USEPA com resolução 816-R-02-008A, estabeleceu o padrão de arsênio em água potável em 0,01 mg/L (USEPA, 2013; WHO, 2008). Já em 1999, sob o regulamento USEPA Nº CAS 7782492 "Lei da água potável segura" (para saúde humana) determinou-se que o nível máximo fosse de 0,005 mg/L de selênio total. Similarmente, em 1995 foi publicado outro regulamento primário para água potável USEPA-811-F-95-002j-T, o qual determinou que o nível máximo fosse de 0,006 mg/L de antimônio total em água potável, enquanto a OMS recomenda concentração máxima admissível de 0,05 mg/L de arsênio (Chammui *et al.*, 2014) e 0,01 mg/L de selênio, ambos em água potável (Zelmanov e Semiat, 2013).

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1221657/CA

A Tabela 11 apresenta um resumo dos limites máximos permitidos de arsênio, selênio e antimônio em águas e efluentes, recomendado pelo CONAMA, USEPA e OMS. Para o Bi não há limites regulamentados para água e efluentes no Brasil nem na USEPA.

Tabela 11 Limites máximos permitidos de arsênio, selênio e antimônio em água, água potável e efluentes.

Elemento	Valor máximo permitido			
	CONAMA		USEPA	OMS
	CONAMA Nº 430 Efluentes	CONAMA Nº 357 Água	Água potável	Água potável
As (mg/L)	0,5	0,01	0,01	0,05
Se (mg/L)	0,3	0,01	0,005	0,01
Sb (mg/L)	-	0,005	0,006	-

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1221657/CA

3.6. Processo de precipitação do arsênio, selênio, antimônio e bismuto de soluções aquosas.

Arsênio, selênio, antimônio e bismuto ocorrem em soluções aquosas na forma de oxiânions e espécies ácidas neutras. A estratégia para a precipitação química nesses casos é diferente da precipitação de cátions. Para precipitar esses elementos na forma de óxidos hidratados, é necessário adicionar cátions, tais como Ca(II), Al(III), Fe(II) ou Fe(III) e outros (disponíveis como sais de baixo preço e não tóxicos) para formar compostos insolúveis desses contaminantes.

3.6.1. Processo de precipitação do arsênio

A precipitação de arsenatos de ferro é o processo mais utilizado para a remoção de arsênio (Twidwell, 2011; Cui *et al.*, 2013; De Klerk *et al*., 2011; Langmuir *et al.*, 2006; Mahoney *et al.*, 2007; Moldovan e Hendry, 2005; Hering *et al.*, 1996; Nenov *et al.*, 1994). A abordagem normal quando considera-se a remoção do arsênio por precipitação é que temos que considerar previamente uma etapa de oxidação, pois afirma-se que os compostos de As(V) são muito mais eficazmente removidos que os de As(III) (Welham, Malati & Vukcevic, 2000; Riveros, Dutrizac, Spencer, 2001; Harris, 2003; Wnag, Nishimura, Umetsu, 2000, Twidwell, Robin e

Hohn, 2005). A oxidação de arsênio pode ser feita com ar, peróxido de hidrogênio ou ozônio. No entanto, a remoção de As(V) e As(III) depende principalmente da relação molar Fe(III)/As, pH e tipo de sal que é usado como agente precipitante (Twidwell, Robins e Hohn, 2005).

No tocante ao processo de oxidação, estudos de Tozawa e Nishimura (1988) sobre a oxidação do arsênio em soluções aquosas com oxigênio, ozônio e peróxido de hidrogênio demostram que o oxigênio é ineficiente em pH baixos e neutro. Porém, a pH maior que 11 e na presença de Cu(II), o arsênio foi 75% oxidado, em 8 h de reação. A oxidação de As(III) para As(V) com peróxido de hidrogênio foi eficiente a pH 8,5, atingindo-se 70% de conversão. No entanto, em pH ácidos, apenas 10% foram convertidos. O trabalho também revelou que o ozônio é o oxidante mais eficiente do ponto de vista físico-químico, porém este reagente sofre limitações no que toca a custos. Segundo Monteiro (1989), a oxidação do arsênio com peróxido de hidrogênio, usando 100% de excesso de H_2O_2, na faixa de pH entre 2 e 11 e em 60 min de reação atingiu 90% de conversão de As(III) a As(V). Outro estudo na universidade de Houston por Ghurye e Clifford (2000) examinou a eficácia de cinco oxidantes para converter As(III) a As(V). Estes foram cloro, permanganato, ozônio, e dióxido de cloro. Os oxidantes foram dosados de 3 a 10 vezes a quantidade estequiométrica. Resultados mostram que o cloro oxidou com sucesso em menos de um minuto. O permanganato foi tão bem sucedido quanto o cloro. O ozônio foi extremamente eficaz, a oxidação foi completa em apenas 15 segundos. O dióxido de cloro não foi eficaz, apenas 20-30% foi oxidado em 21 segundos. A equação 14 mostra a oxidação do arsênio com peroxido de hidrogênio.

$$HAsO_{2(aq)} + H_2O_{2(aq)} \rightarrow 3H^+_{(aq)} + AsO^{3-}_{4(aq)} \quad (14)$$

A seguir serão expostos os processos de precipitação de arsênio com os diferentes agentes precipitantes, usados neste trabalho.

3.6.1.1.

Processo de precipitação do arsênio com Fe(II) e Fe (III)

O processo de precipitação do arsênio com Fe(II) e Fe(III) em forma simplificada, envolve 3 etapas: oxidação, precipitação com íons e neutralização de acidez. Na primeira etapa, o composto predominante $HAsO_{2(aq)}$ (de acordo com o diagrama apresentado na Figura 6) é oxidado com peróxido de hidrogênio a

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1221657/CA

H_3AsO_4, tal como se mostra na equação 12, seguida da precipitação com adição de íons de Fe(II) ou Fe(III) e finalmente a neutralização com NaOH. O diagrama de Eh-pH de As-Fe-H_2O mostra regiões onde a precipitação do arsenito de ferro e arsenato de ferro são possíveis. Dessa forma, observa-se que o arsenato de ferro pode ser precipitado na faixa de pH entre 4 e 10. A equação 15 apresenta o processo de precipitação do arsênio de solução aquosa com Fe(III).

$$Fe^{3+}_{(aq)} + AsO^{3-}_{4(aq)} \rightarrow FeAsO_{4(s)} \quad (15)$$

A literatura mostra que a precipitação de arsênio com o Fe(III) resulta em compostos de estabilidade ambiental satisfatória desde que se use razões molares Fe(III)/As superiores a 5, essa estabilidade é atribuída pela formação dos compostos do tipo $FeAsO_4.xFe(OH)_3$ (Patente de Gordon, 1982; Tozawa e Nishimura, 1973). Segundo Guerra (1989), o $FeAsO_4$ teria a sua solubilidade mínima em pH 2,2 correspondendo a 0,075 g de As/L e, a partir deste ponto, o composto estável seria o $Fe(OH)_3$, ficando o arsênio apenas adsorvido neste hidróxido, o que é apoiado por Krause e Ettel (1985).

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1221657/CA

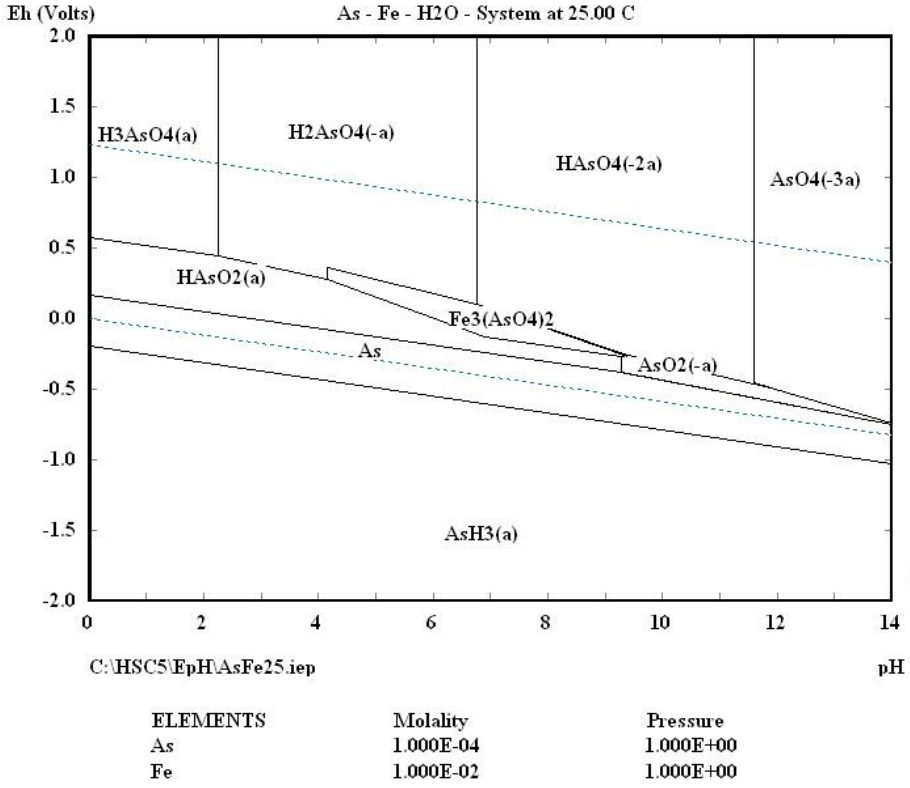

Figura 6 Diagrama de Eh–pH de As-Fe-H_2O, As=10^{-4} mol/L, Fe=10^{-2} mol/L a 25 °C, mostra que $Fe_3(AsO_4)_2$ pode ser precipitado a um pH entre 4-10. (calculado com o programa HSC 5.1).

3.6.1.2.

Processo de precipitação do arsênio com Ca(II)

O processo de precipitação com adição de íons Ca(II) ao efluente, propicia a ocorrência da reação de formação do arsenato de cálcio ou arsenito de cálcio. Primeiramente, o $HAsO_{2(aq)}$ é oxidado com peróxido de hidrogênio para formar H_3AsO_4, tal como se mostra na equação 12, seguida da precipitação pela adição de ions de Ca(II) e da neutralização com NaOH até atingir o pH alvo. Através do diagrama Eh-pH de As-Ca-H_2O apresentado na Figura 7, pode-se observar que o arsênio em condições oxidantes pode ser precipitado eficientemente como $Ca_3(AsO_4)_2$ a pH maiores do 10. Enquanto que, em condições redutoras, o arsênio pode precipitar em forma de $Ca(AsO_2)_2$ em uma ampla faixa de pH. A equação 16 mostra a precipitação do arsenato de cálcio.

$$3Ca^{2+}_{(aq)} + 2H_2AsO^{-}_{4(aq)} \rightarrow Ca_3(AsO_4)_{2(s)} + 6H^{+}_{(aq)} \quad (16)$$

A literatura mostra que o processo de precipitação com cálcio sofre limitações, devido ao uso intensivo do cálcio, que faz com que tanques de neutralização e precipitação tenham incrustações de $CaSO_4$, estendendo-se este problema também às tubulações, bombas, medidores de pH, etc. Em consequência existem frequentes paradas para a limpeza dos equipamentos. Além disso, a precipitação com cálcio gera um grande volume de lama contaminada com arsênio. Segundo Guerra (1989), o precipitado $Ca_3(AsO_4)_2$ pode ser instabilizado pelo CO_2 atmosférico através da formação do $CaCO_3$, deixando o arsênio sujeito a intempéries e podendo contaminar águas de chuva que entrem em contato com o precipitado. As seguintes equações apresentam o processo de instabilização do arsenato de cálcio (Guerra, 1989).

$$H_2CO_3 \rightarrow CO_2 + H_2O \quad (17)$$

$$HCO^{-}_{3(aq)} + H^{+} \rightarrow H_2CO_{3(aq)} \quad (18)$$

$$CO^{2+}_{3(aq)} + H^{+} \rightarrow HCO^{-}_{3(aq)} \quad (19)$$

$$Ca_3(AsO_4)_2 + 3HCO^{-}_{3(aq)} \rightarrow 3CaCO_3 + 2HAsO^{2-}_{4(aq)} + H^{+} \quad (20)$$

$$Ca_3(AsO_4)_2 + 3CO^{2-}_{3(aq)} + 2H^{+} \rightarrow 3CaCO_3 + 2HAsO^{2-}_{4(aq)} \quad (21)$$

$$Ca_3(AsO_4)_2 + 3H_2CO_{3(aq)} \rightarrow 3CaCO_3 + 2H_2AsO^{-}_{4(aq)} + 2H^{+} \quad (22)$$

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1221657/CA

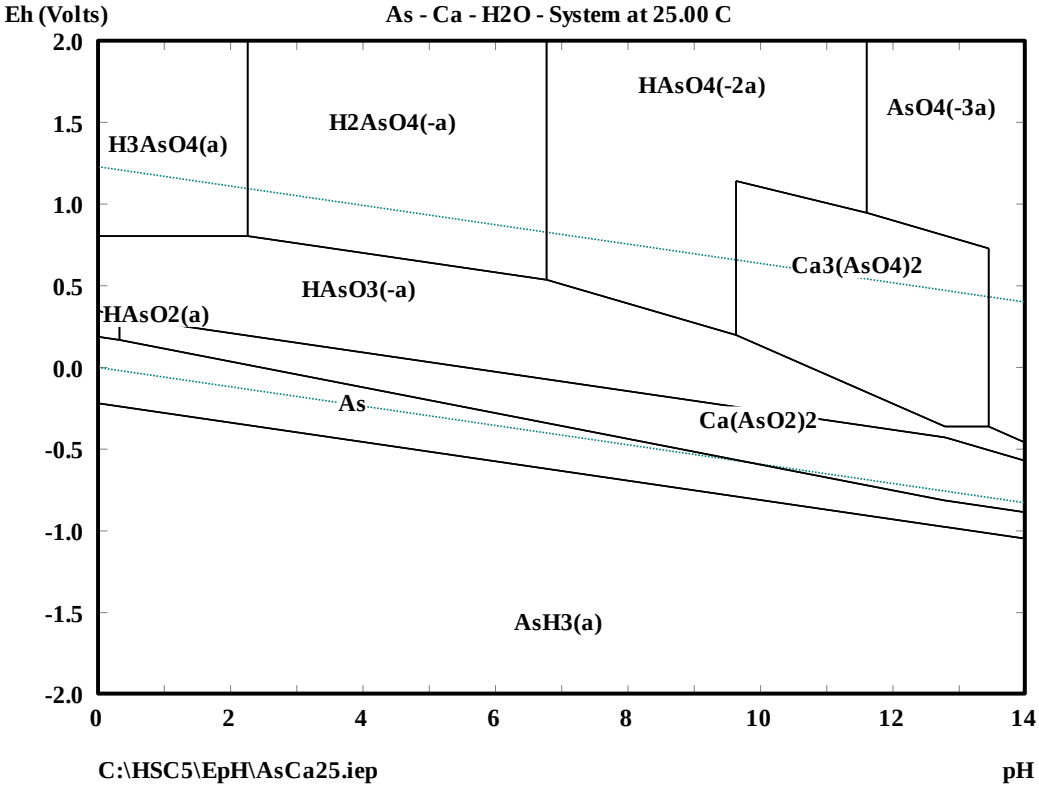

Figura 7 Diagrama de Eh–pH de As-Ca-H_2O, As=10^{-3} mol/L, Ca=10^{-2} mol/L a 25 °C, mostra que $Ca_3(AsO_4)_2$ pode ser precipitado a pH elevados. (calculado com o programa HSC 5.1).

3.6.1.3.

Processo de precipitação do arsênio com Al(III)

O processo de precipitação do arsênio com Al(III) segue o mesmo processo do que com o Fe(III) e Ca(II). No diagrama de Eh-pH de As-Al-H_2O, apresentado na Figura 8 pode-se observar de forma semelhante aos outros diagramas que o composto predominante é o $HAsO_{2(aq)}$. A partir disso, o $HAsO_{2(aq)}$ é oxidado com peróxido de hidrogênio a H_3AsO_4, tal como se mostra na equação 12, seguido da precipitação do arsênio promovida pela adição de ions do Al(III) e neutralizado com NaOH até atingir o pH alvo. No diagrama mostra-se a formação do composto insolúvel de arsenato de alumínio na faixa de pH entre 1 e 11. Assim, o arsenato é removido do efluente por precipitação com Al(III), de acordo com a equação 23.

$$Al^{3+}_{(aq)} + 2AsO^{3-}_{4(aq)} \rightarrow AlAsO_{4(s)} \quad (23)$$

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1221657/CA

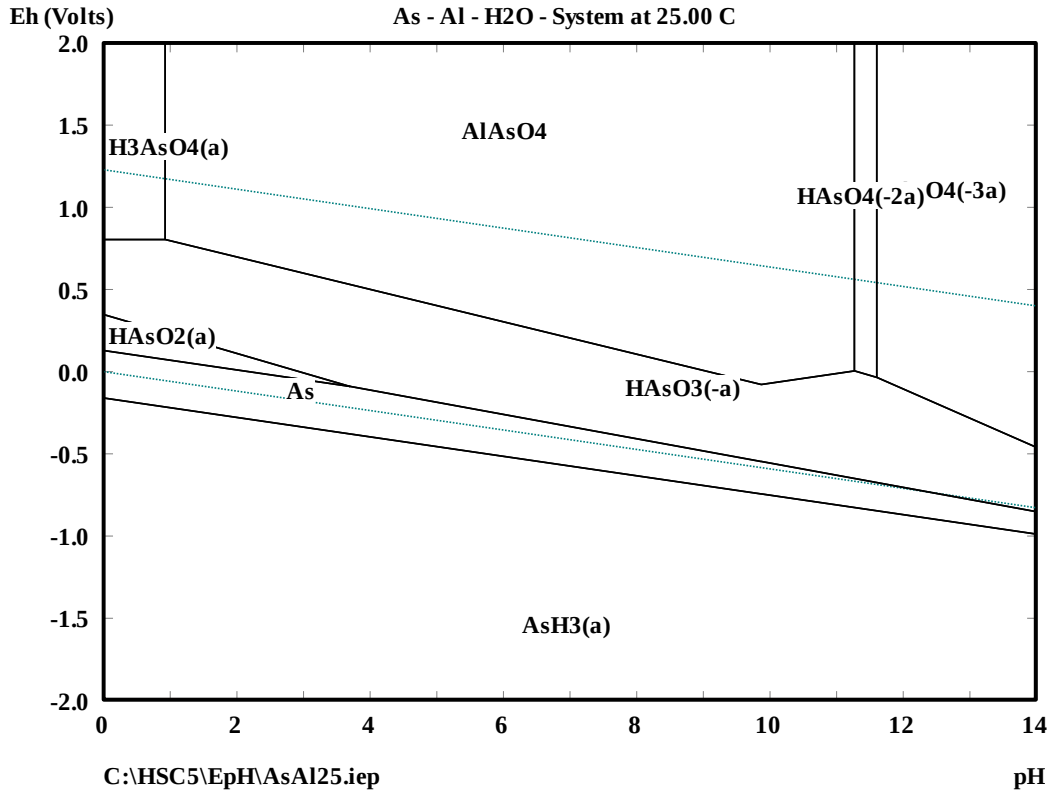

Figura 8 Diagrama de Eh–pH de As-Al-H_2O, As=10^{-3} mol/L, Al=10^{-2} mol/L a 25 °C, mostra que $AlAsO_4$ pode ser precipitado no intervalo do pH entre 1 e 9. (calculado com o programa HSC 5.1).

3.6.2.

Processo de precipitação do selênio

Em geral, a literatura mostra que o selenito é bem melhor removido do que selenato (Hu *et al.*, 2015; Dong *et al.*, 2016; Yamani *et al.*, 2014; Li *et al.*, 2015; Sheha *et al.*, 2010). Dessa forma, acredita-se que não é necessário uma etapa de pré-oxidação para que o selênio seja precipitado eficientemente. No entanto, para fins de pesquisa, será estudada a precipitação do selênio em condições oxidantes e não oxidantes.

O processo de precipitação do selênio em condições oxidantes começa com a etapa de oxidação do selênio com peróxido de hidrogênio de acordo com a equação 24, a etapa seguinte é a adição dos íons Fe(III), Fe(II), Ca(II) ou Al(III) para precipitar o selênio e finalmente a neutralização com NaOH. O processo de precipitação do selênio sem pré-oxidação segue o mesmo processo do que com pré-oxidação, porém a primeira etapa, isto é, a etapa de oxidação é adiada. De acordo com a Figura 9, o selênio pode ser eficientemente precipitado em presença de

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1221657/CA

Fe(III) na forma de $Fe_2(SeO_3)_3$ a um pH menor do que 8 em condições não oxidantes. Similarmente, a Figura 10, mostra que o selênio pode ser precipitado em condições oxidantes, formando o composto $CaSeO_4.2H_2O$ a pH maior do que 2 e menor que 11 e, também pode precipitar como $CaSeO_3.2H_2O$ na faixa de pH entre 6 e 12. A Figura 11, mostra que o selênio em presença de alumínio não forma compostos insolúveis.

As equações 24 a 26 apresentam o processo de precipitação do selênio sem pré-oxidação, com Fe(III) e Ca(II), respectivamente.

$$HSeO^-_{3(aq)} + 1/2H_2O_{2(aq)} \leftrightarrow 2H^+_{(aq)} + SeO^{2-}_{4(aq)} \quad (24)$$

$$2Fe^{3+}_{(aq)} + 3SeO^{2-}_{3(aq)} \leftrightarrow Fe_2(SeO_3)_{3(s)} + 2H^+_{(aq)} \quad (25)$$

$$Ca^{2+}_{(aq)} + SeO^{2-}_{3(aq)} + H_2O_{(l)} \leftrightarrow CaSeO_3.2H_2O_{(s)} \quad (26)$$

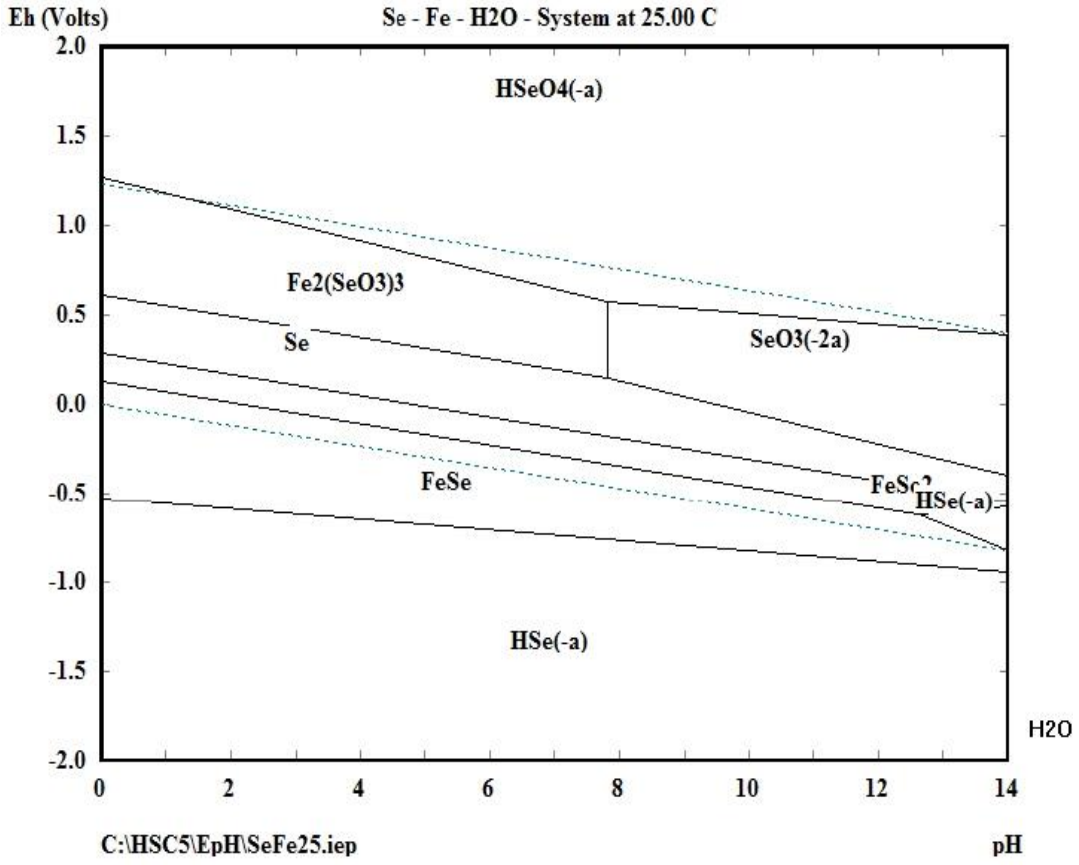

Figura 9 Diagrama de Eh-pH de Se-Fe-H_2O, Se=10^{-3} mol/L, Fe=10^{-2} mol/L, a 25 °C, mostra que $Fe_2(SeO_3)_3$ pode ser precipitado a um pH menor do que 8. (calculado com o programa HSC 5.1).

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1221657/CA

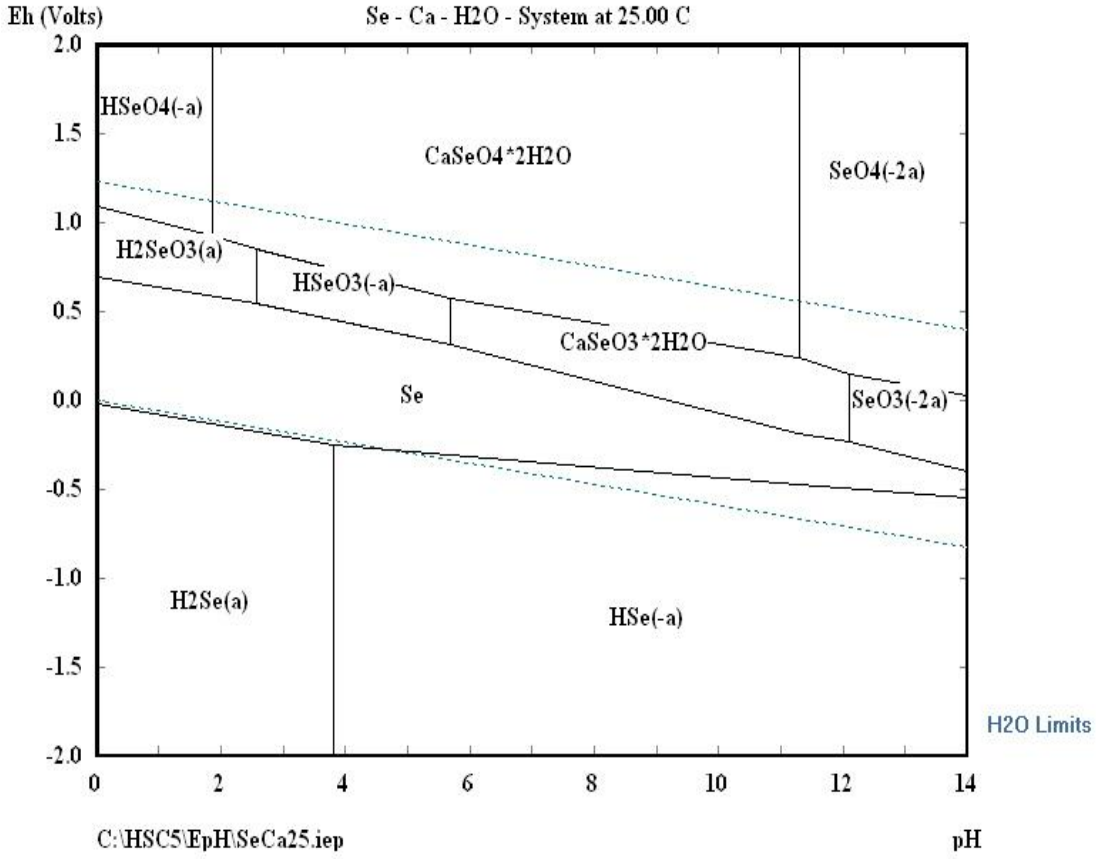

Figura 10 Diagrama de Eh-pH de Se-Ca-H_2O, Se=10^{-3} mol/L, Ca=10^{-2} mol/L a 25 °C, mostra que $CaSeO_4.2H_20$ pode ser precipitado a um pH maior que 2 e menor que 11. (calculado com o programa HSC 5.1).

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1221657/CA

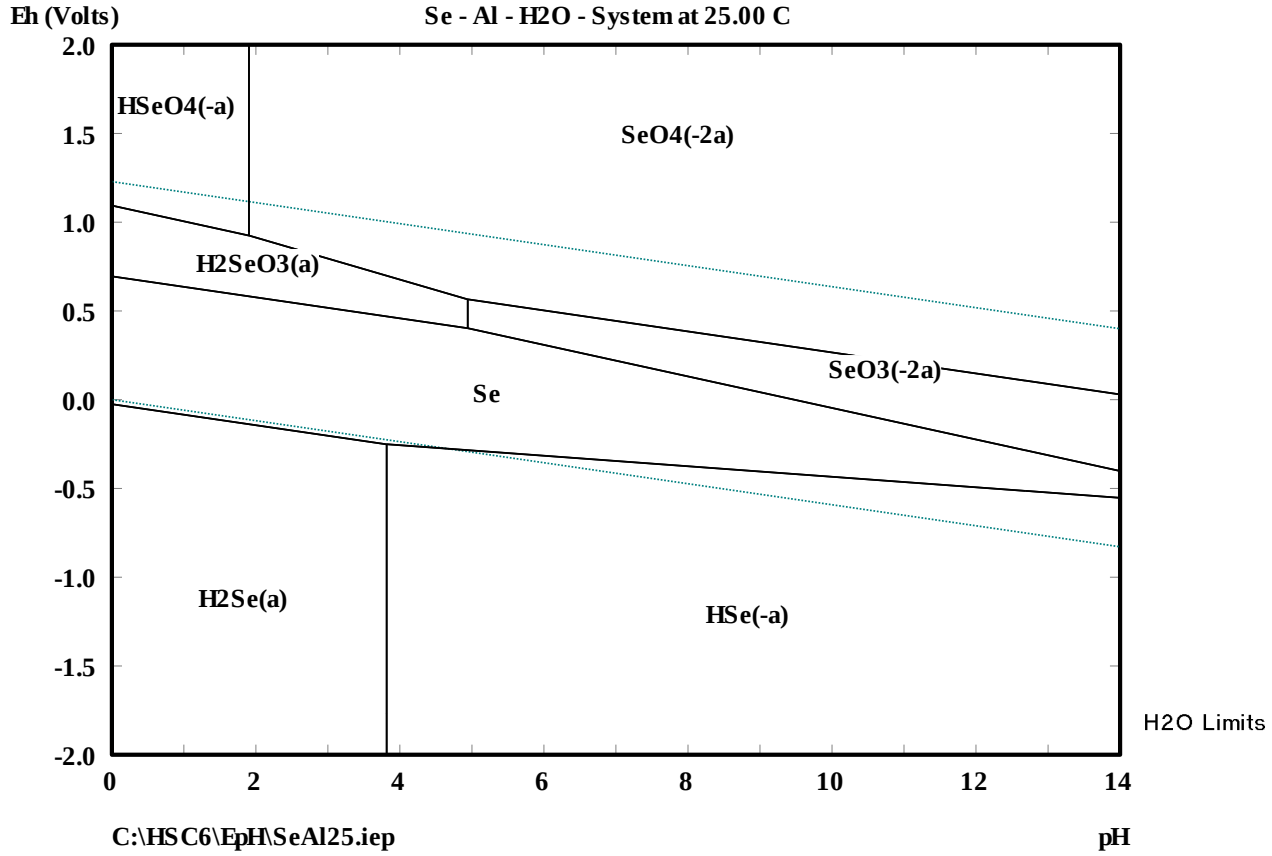

Figura 11 Diagrama de Eh-pH de Se-Al-H_2O, Se=10^{-3} mol/L, Al=10^{-2} mol/L a 25 °C, não mostra compostos insolúveis. (calculado com o programa HSC 5.1).

3.6.3.

Processo de precipitação do antimônio

No processo de precipitação do antimônio de forma simplificada, duas possibilidades podem ser consideradas, a fim de precipitar o antimônio contido em efluentes. A primeira possibilidade é a oxidação do antimônio utilizando H_2O_2 para formar os óxidos insolúveis SbO_2 e Sb_2O_5 em pH menores do que 11 e 7, respectivamente, seguida de uma neutralização até atingir o pH alvo, tal como mostra-se na Figura 12. A segunda alternativa é que o antimônio em condições oxidantes pode ser precipitado em presença de um agente precipitante de sais, tais como Fe(III), Fe(II), Ca(II) e Al(III) e neutralizado com NaOH. Nesta condição, a mesma Figura mostra que o antimônio é precipitado na forma $Ca_3(SbO_4)_2$ a pH maiores a 7. Os diagramas de Eh-pH para Sb-Fe-H_2O e Sb-Al-H_2O não mostraram compostos insolúveis, portanto, esses diagramas considerados irrelevantes, não estão apresentados neste estudo.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1221657/CA

A equação 27 apresenta o processo de precipitação do antimônio por oxidação com peróxido de hidrogênio e a equação 28 apresenta o processo de precipitação do antimônio em presença do íon Ca(II).

$$2\mathrm{SbO}^{-}_{2(\mathrm{aq})} + 2H^{+} + 2\mathrm{H_2O_{2(aq)}} \leftrightarrow \mathrm{Sb_2O_{5(s)}} + 3H_2O \quad (27)$$

$$2SbO^{-}_{2(aq)} + 3\mathrm{Ca^{2+}_{(aq)}} + 4\mathrm{H_2O_{(aq)}} \leftrightarrow \mathrm{Ca_3(SbO_4)_{2(s)}} + 8\mathrm{H^{+}_{(aq)}} \quad (28)$$

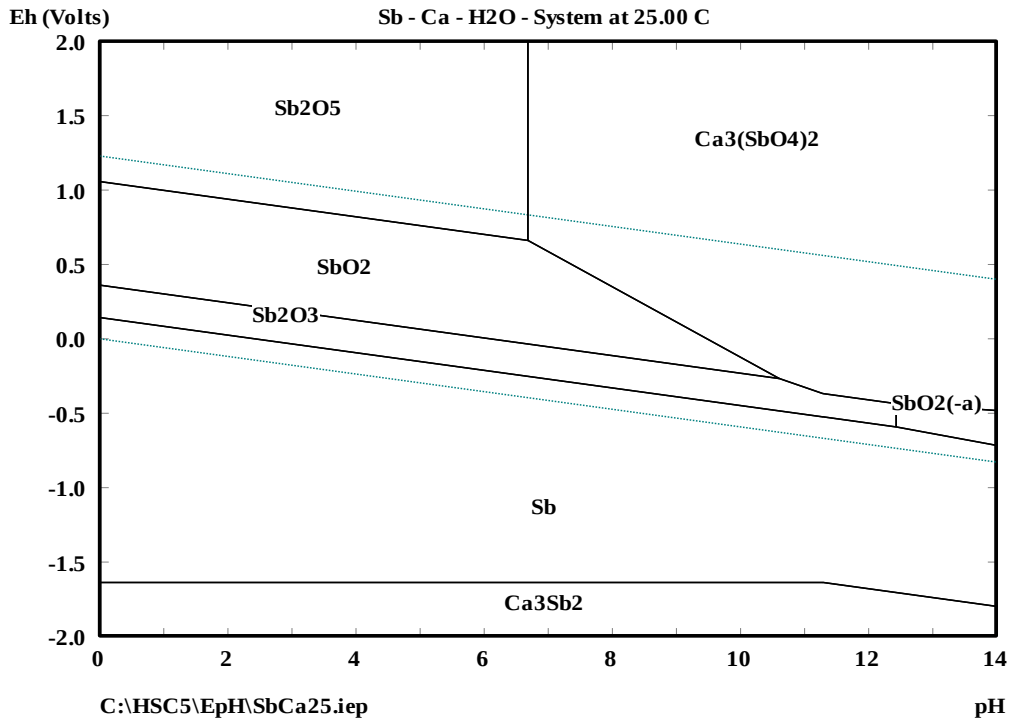

Figura 12 Diagrama de Eh-pH de Sb-Ca-H_2O, Sb=10^{-3} mol/L, Ca=10^{-2} mol/L a 25 °C, mostra que $Ca_3(SbO_4)_2$ pode ser precipitado a pH maior do que 7. (calculado com o programa HSC 5.1).

3.6.4.

Processo de precipitação do bismuto

O processo de precipitação do bismuto começa com a etapa de oxidação do bismuto com peróxido de hidrogênio. No diagrama de Eh-pH de Bi-Ca-H_2O apresentado na Figura 13, observa-se que o composto predominante é o BiO^{+}, esse composto foi oxidado com peróxido de hidrogênio a $BiO^{3-}_{4(aq)}$, tal como mostrado na equação 29. No entanto, o bismuto pode ser precipitado de acordo com a equação 30. A etapa de oxidação pode ser adiada, pois, a literatura mostra que o bismuto é

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1221657/CA

eficientemente removido como Bi(III) e Bi(V). A seguinte etapa é a adição dos íons Fe(III), Fe(II), Ca(II) ou Al(III) para precipitar o bismuto, seguido da neutralização com NaOH. Por exemplo, no diagrama observa-se que a precipitação do Bi foi promovida pela adição de íons de Ca(II). De acordo com o diagrama, forma-se o composto insolúvel $Ca(BiO_2)_2$ a um pH maior do que 6, tal como verifica-se na equação 31. Os diagramas de Eh-pH para Bi-Fe-H_2O e Bi-Al-H_2O não mostraram compostos insolúveis, portanto, esses diagramas considerados irrelevantes, não estão apresentados neste estudo.

$$HBiO_2 + H_2O_{2(aq)} \rightarrow BiO_{4(aq)}^{3-} + 3H_{(aq)}^{+} \quad (29)$$

$$2BiO_{(aq)}^{+} + H_2O_{(aq)} \rightarrow Bi_2O_{3(aq)} + 2H_{(aq)}^{+} \quad (30)$$

$$Ca_{(aq)}^{2+} + Bi_2O_{3(aq)} + H_2O \rightarrow Ca(BiO_2)_{2(aq)} + 2H_{(aq)}^{+} \quad (31)$$

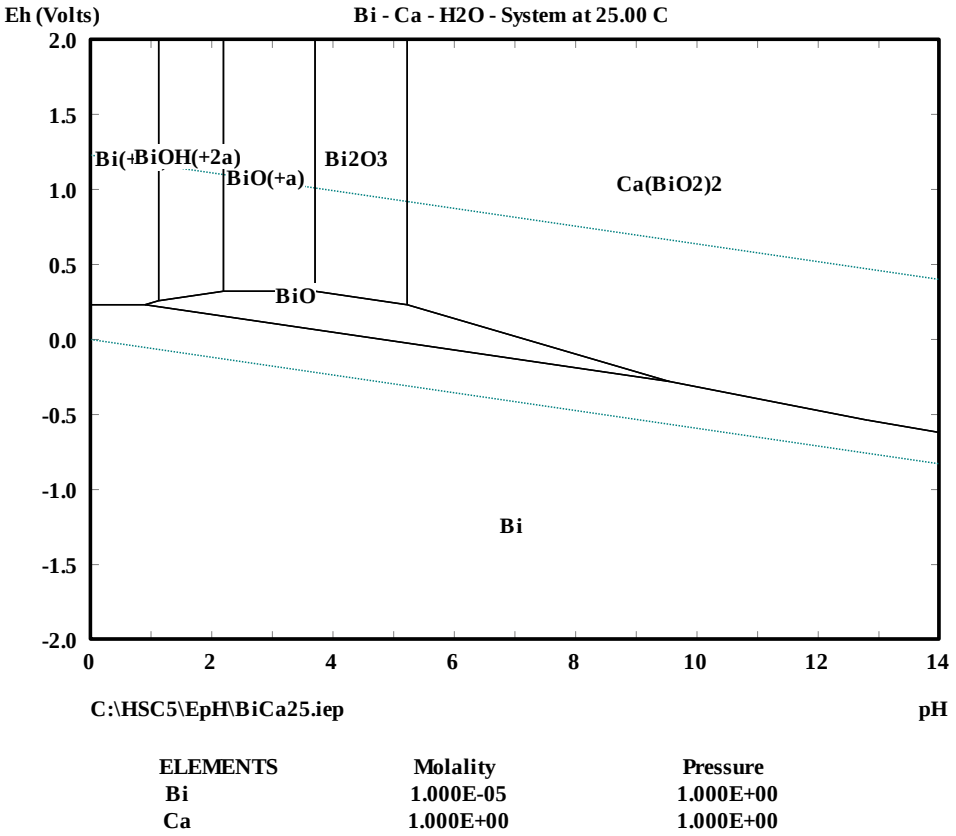

Figura 13 Diagrama de Eh-pH de Bi-Ca-H_2O, Bi=10^{-3} mol/L, Ca=10^{-2} mol/L a 25 °C, mostra que $Ca(BiO_2)_2$ pode ser precipitado a pH maior do que 6. (calculado com o programa HSC 5.1).

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1221657/CA