

## 4.

### Experimental - Reagentes e Metodologia Analítica

#### 4.1.

##### Reagente para os experimentos de precipitação

Os reagentes empregados durante os testes de precipitação foram:

- ✓ Solução de arsenito de sódio ( $\text{NaAsO}_2$ ), (0,05 mol/L) (Merck)
- ✓ Selenito de sódio anidro P.A. ( $\text{Na}_2\text{SeO}_3$ ) (Synth)
- ✓ Cloreto de antimônio(III) P.A.  $\text{SbCl}_3$  (Merck)
- ✓ Cloreto de bismuto(III) P.A.  $\text{BiCl}_3$  (Merck)
- ✓ Peróxido de hidrogênio  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Peróxidos do Brasil Ltda. 50% (p/p))
- ✓ Sulfato férrico P.A. ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ) (Vetec)
- ✓ Sulfato de ferro II heptahidratado P.A. ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) (Sigma-Aldrich)
- ✓ Cloreto de cálcio P.A. ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) (Vetec)
- ✓ Sulfato de alumínio P.A. ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ) (Reagen)
- ✓ Ácido clorídrico P.A. (HCl) (Isofar)
- ✓ Hidróxido de sódio P.A. (NaOH) (Merck)

#### 4.2.

##### Preparação das soluções

###### 4.2.1.

##### Preparação das soluções sintéticas de arsênio, selênio, antimônio e bismuto

As soluções sintéticas de Se, Sb e Bi foram preparadas a partir de uma solução estoque de 5000 mg/L, essa solução foi preparada de acordo ao método 200.8, revisão 5, itens 7.3.20, 7.3.2 e 7.3.6 para selênio, antimônio e bismuto, respectivamente, da agência de proteção ambiental (EPA) “determinação de metais e elementos traço em águas e resíduos por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES)”. As soluções sintéticas de As, foram preparadas a partir da solução estoque líquida de arsenito de sódio, a uma concentração de 6495 mg/L, marca Merck.

#### 4.2.1.1.

##### **Preparação da solução estoque de selênio**

A solução estoque de selênio de 5000 mg/L, foi preparado a partir do selenito de sódio anidro, marca Synth, 10,951 g de  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$  dissolvido em 200 mL de água bidestilada e diluído até 1000 mL com água destilada.

#### 4.2.1.2.

##### **Preparação da solução estoque de antimônio**

A solução estoque de antimônio de 5000 mg/L, foi preparado a partir do cloreto de antimônio, marca Merck, dissolveu-se 9,3615 g de  $\text{SbCl}_3$  em 1 mol/L de HCl, e aquecendo a solução até dissolver o sólido, após esfriar e adicionar 200 mL de água destilada, novamente aquecer a solução até dissolver o precipitado branco,. Finalmente a solução foi esfriada e diluída até 1000 mL com água destilada. O pH da solução estoque foi de 1,75.

#### 4.2.1.3.

##### **Preparação da solução estoque de bismuto**

A solução estoque do bismuto de 5000 mg/L, foi preparado a partir do cloreto de bismuto, marca Merck, dissolvendo-se 7,5445 g de  $\text{BiCl}_3$  em 0,5 mol/L de HCl, em seguida a solução é aquecida até dissolver o sólido, deixar esfriar e diluir até 1000 mL com água destilada. O pH da solução estoque foi de 2,12.

#### 4.3.

##### **Adição dos agentes precipitantes**

Os agentes precipitantes Fe(III), Fe(II), Ca(II) e Al(III) foram adicionadas à solução reacional na forma de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ , respectivamente. Foi preparada uma solução estoque de cada um deles a 5000 mg/L e, para a adição desses sais ao efluente, foram realizados cálculos estequiométricos com relação massa / massa, para 500 mL de efluente.

#### 4.4.

##### **Adição do peróxido de hidrogênio**

O peróxido de hidrogênio líquido a 50% em peso de marca Peróxidos Brasil Ltda, foi adicionado com 100% de excesso em cada experimento de pré-oxidação.

Para adicionar o  $H_2O_2$  ao efluente realizaram-se cálculos estequiométricos com relação massa / massa para 500 mL de efluente.

#### 4.5.

##### Neutralização do efluente

O efluente foi neutralizado com NaOH 0,1 mol/L até atingir o pH alvo (5, 7 e 9).

#### 4.6.

##### Planejamento Experimental

##### 4.6.1.

##### Planejamento experimental das soluções misturadas contendo arsênio, selênio, antimônio e bismuto.

O planejamento experimental considerou cinco variáveis de controle. Assim foram realizadas  $2^5 = 32$  experiências iniciais, além das triplicatas no ponto central para avaliação do erro experimental. Os efeitos das variáveis independentes (pH, tipo de agente precipitante, relação molar agente precipitante/metal, concentração inicial de As, Se, Sb e Bi e dosagem do oxidante foram avaliados na velocidade inicial da reação de precipitação dos analitos, para um tempo de 60 minutos. As cinco variáveis estudadas e seus respectivos níveis de variação são apresentados a seguir na Tabela 12.

**Tabela 12** Variáveis estabelecidas no planejamento experimental para precipitação de arsênio, selênio, antimônio e bismuto, nos seus níveis inferior e superior, respectivamente.

Variáveis	Níveis de Variação	
	Inferior	Superior
pH	5	9
Tipo do agente precipitante	Al(III) e Ca(II)	Fe(II) e Fe(III)
Relação molar [agente precipitante/ânion]	3	5
Concentração inicial de [As] <sub>0</sub> , [Se] <sub>0</sub> , [Sb] <sub>0</sub> , [Bi] <sub>0</sub> , (mg/L)	25	750
Dosagem do oxidante ( $H_2O_2$ )	0	100 % de excesso

A temperatura inicial foi mantida fixa, em torno de 25 °C, sofrendo variação durante a reação de  $\pm 1$  °C.

A primeira variável foi o pH, estudada na faixa de pH entre 5 e 9, no nível inferior e superior, respectivamente. A eleição do pH foi baseada em pesquisas anteriores de precipitação de As, Se, Sb e Bi, isoladamente em efluentes industriais (Turk e All, 2013; Twidwell, Robin e Hohn, 2005; Twidwell *et al.*, 2011; Kameda, 2014; Fan *et al.*, 2016; Lan *et al.*, 2015; Morillo *et al.*, 2015; Jia *et al.*, 2007; Klerk *et al.*, 2011, Kameda *et al.*, 2015; Chen *et al.*, 2012; Timakova *et al.*, 2008; Geoffroy e Demopoulos, 2010 e 2011), e também para atender o limite de pH em efluentes, imposto no Brasil pelas resoluções CONAMA 357/2005 e 430/2011.

Para o desenvolvimento do presente trabalho, foram escolhidos como agentes precipitantes o Al(III) e Ca(II) no nível inferior, e no nível superior o Fe(II) e Fe(III). Estudos da precipitação de As, Se, Sb e Bi isoladamente não são novos. Sistemas municipais de tratamento de água e tratamento de efluentes de metalúrgicas extrativas como Giant Mine, The Com Mine, Mine Corona, Getchell Mine, Barrick's, Souther Copper (Twidwell, 2011; Riveros *et al.*, 2001; Harris, 2000; McCloskey, 2003) têm utilizado sulfato de ferro (II) e (III) (Twidwell, 2011; Portela, 2013; Jia *et al.*, 2007; Cui *et al.*, 2014; Daenzer *et al.*, 2014, Navarro *et al.*, 2004), cloreto de ferro (III) (Du *et al.*, 2014; Twidwell, Hohn 2005), sulfato de alumínio (Baskan e Pala, 2010) e sulfato de sódio (Geoffroy e Demopoulos, 2010) para precipitar esses ânions durante muitos anos. Assim, a eleição da segunda variável (tipo de agente precipitante), baseia-se na avaliação dessas pesquisas aplicadas industrialmente e em laboratórios. Além disso, foram considerados outros fatores, como custo, eficiência (Twidwell, 2011), impacto ambiental e quantidade de formação de rejeitos.

A terceira variável foi a relação molar agente precipitante / metal, que foi estabelecida de modo a tentar conciliar dosagem de agente precipitante mínima teórica (estequiométrica) com dosagens mais elevadas que pudessem ser viáveis para aplicação industrial. Para o desenvolvimento de nosso trabalho foi escolhido uma relação molar de 3 e 5. Segundo Twidwell *et al.* (2005), para baixas concentrações de arsênio em água residuais (<100 mg/L) a ótima relação molar é de Fe/As = 4-6. No entanto, uma maior proporção de Fe/As = 8-10 será necessária para águas residuais com alto conteúdo de arsênio (>1 g/L). A USEPA recomenda uma relação molar de Fe/As = 13-17 (relação massa/massa 10-13) para a remoção

eficiente de arsênio de efluentes ácidos. Do ponto de vista econômico, o uso dos sais deve ser reduzido.

As concentrações iniciais dos ânions foram 25 e 750 mg/L, no nível inferior e superior, respectivamente. A escolha baseia-se nas concentrações típicas encontrados em efluentes industriais de mineração e metalurgias extrativas, que foi discutido no item 3.2.

A quinta variável foi a dosagem do oxidante (peróxido de hidrogênio), sendo os níveis inferior e superior 0 e 100% de excesso de  $H_2O_2$ , respectivamente. A escolha desta dosagem sustenta-se na pesquisa de descontaminação de efluentes contendo arsênio de Guerra de Castro Monteiro (1989). Os resultados desse estudo de oxidação de As(III) a As(V) em soluções aquosas, com excesso de 100% de  $H_2O_2$  a pH 2, concentração inicial de 0,2 g/L, mostram que, para tempo de 60 e 120 minutos foi 45% e 60% convertido, respectivamente.

#### 4.7.

### Procedimento Experimental

#### 4.7.1.

#### Precipitação de As, Se, Sb e Bi sem pré-oxidação

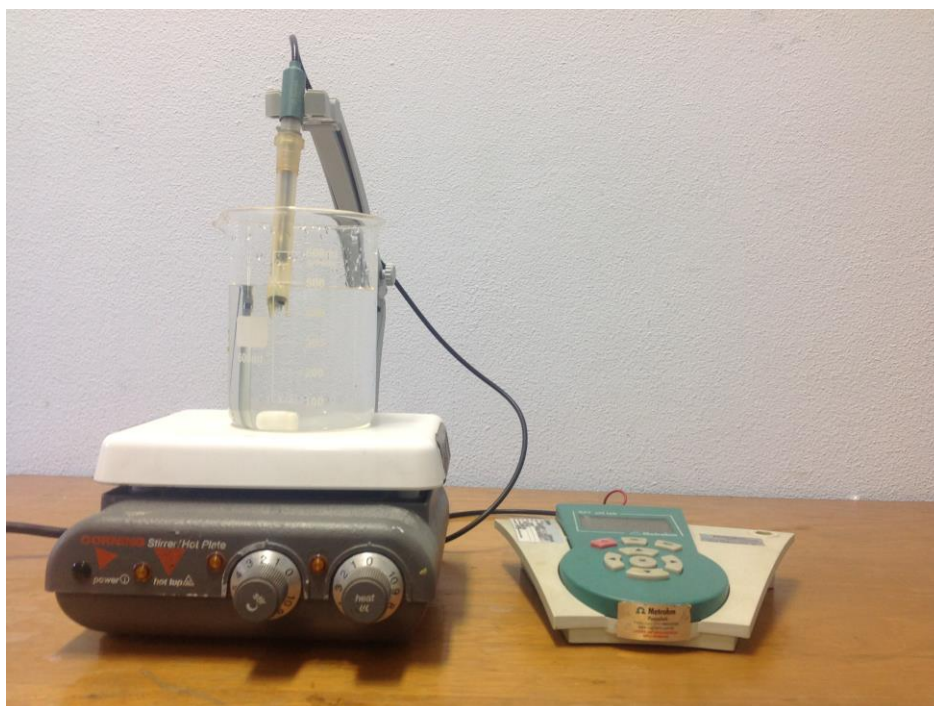
Os experimentos de precipitação do arsênio, selênio, antimônio e bismuto, foram realizados em batelada em um reator (béquer) com 500 mL de solução sintética contendo 200 mg/L (outros experimentos foram realizados a 25, 500 e 750 mg/L) de concentração inicial de cada um desses metais (pH $\approx$  2), sob agitação com agitador magnético. O pH, potencial de oxi-redução e temperatura foram monitorados pelo pH-metro modelo 827 pHlab, marca Metrohm Pensalab. Após o montagem do reator (mostrado na Figura 17) e preparação da solução sintética, o agente precipitante (Fe(II) ou Fe(III) ou Al(III) ou Ca(II)) foi adicionado em dosagens específicas (dependendo da relação molar) e, neste momento era dado início à contagem do tempo de reação. A seguir foi adicionado o neutralizante NaOH (0,1 mol/L) até atingir o pH alvo (5 ou 9), para um tempo de reação de 60 minutos. Amostras do meio reacional foram periodicamente recolhidas, filtradas em membrana de celulose de acetato de 0,45  $\mu$ m, marca Chromafil Xtra CA-45/25 e preservadas com uma gota de HCl (amostras de água, destinadas a determinações de metais comumente são preservadas com ácido). A análise da eficiência foi feita através do acompanhamento da concentração de As, Se, Sb e Bi ao longo do tempo

de reação. As análises químicas do efluente tratado desses metais foram realizadas em ICP-OES, modelo optima 7300 DV, marca Perkin Elmer e o análise do rejeito foi realizado por MEV, modelo Hitachi 600. Na Figura 14 apresenta-se o procedimento experimental da precipitação do arsênio, selênio, antimônio e bismuto misturados sem pré-oxidação.

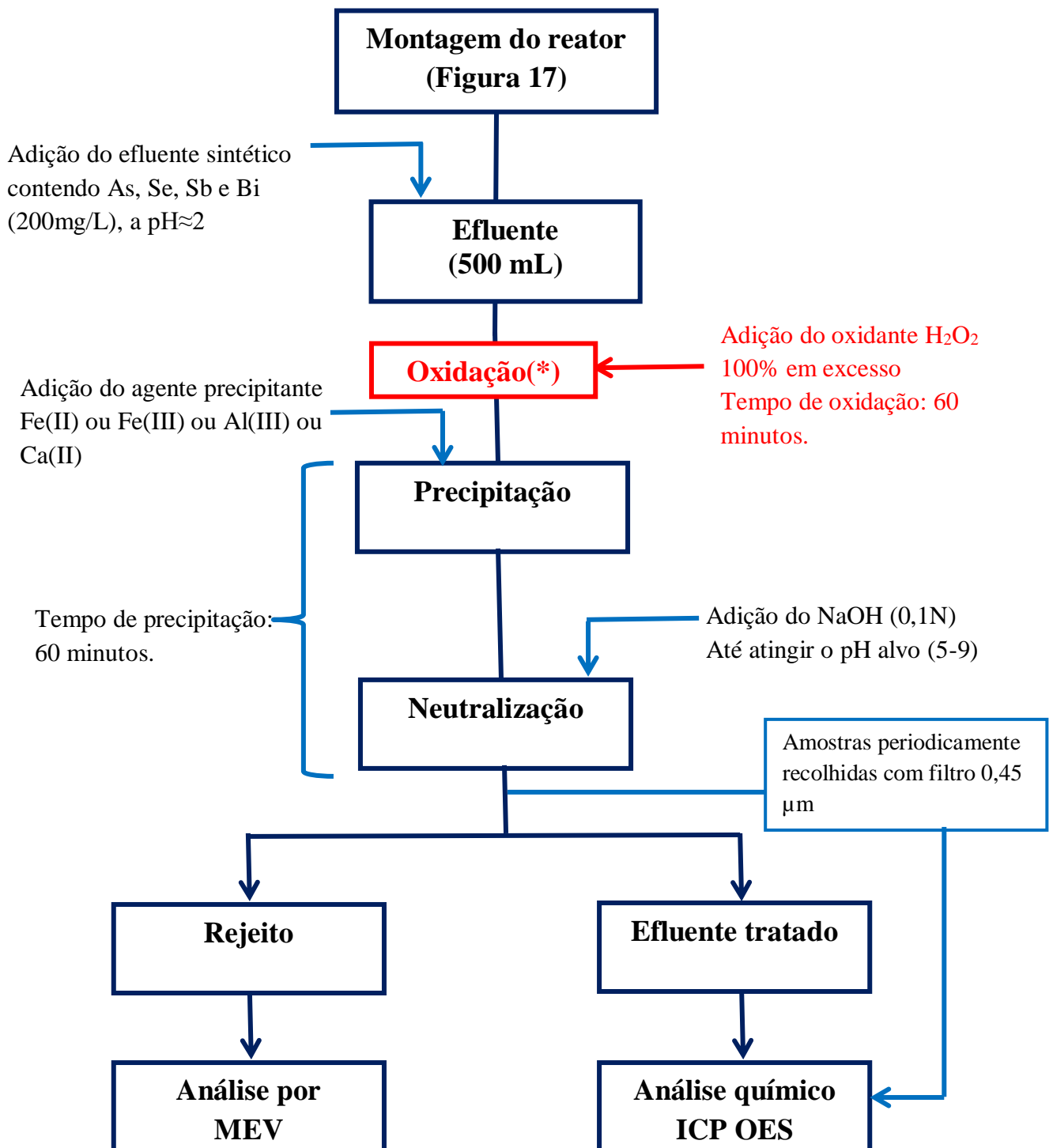
#### 4.7.2.

##### Precipitação de As, Se, Sb e Bi com pré-oxidação

As experiências com pré-oxidação foram realizados da mesma maneira que sem pré-oxidação, a diferença encontra-se em que antes de adicionar o agente precipitante ao efluente sintético, adicionou-se o agente oxidante, ou seja, o peróxido de hidrogênio com 100% de excesso (cálculos estequiométricos) com o objetivo de oxidar o As(III), Se(IV), Sb(III) e Bi(III) para As(V), Se(VI), Sb(V) e Bi(V), respectivamente. O tempo da pré-oxidação foi 60 minutos. Transcorrido esse tempo, imediatamente adicionou-se o agente precipitante, logo os passos a seguir são semelhantes ao descrito no item 4.7.1. Na Figura 15 mostra-se o procedimento experimental da precipitação do arsênio, selênio, antimônio e bismuto com pré-oxidação.



**Figura 14** Reator montado para precipitação arsênio, selênio, antimônio e bismuto.



**Figura 15** Fluxograma do procedimento experimental de precipitação sem ou com(\*) pré-oxidação do arsênio, selênio, antimônio e bismuto.

#### 4.8.

#### **Determinação analítica das concentrações de arsênio, selênio, antimônio e bismuto por espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplada (ICP-OES).**

Para a determinação das concentrações de As, Se, Sb e Bi foi utilizado o espectrômetro de ICP OES modelo Optima 7300 da Perkin Elmer mostrado na Figura 16, operando nas condições instrumentais apresentadas na Tabela 13. A preparação das soluções padrão estoque multielementares para realizar as curvas analíticas, a coleta e preservação da amostra e a preparação das amostras aquosas dos analitos dissolvidos, foi realizada de acordo ao método 200.7 revisão 5.4 da USEPA “determinação de metais em águas e resíduos com espectrômetro de emissão atômica (ICP OES) plasma indutivamente acoplado”.



**Figura 16** Equipamento ICP OES modelo Optima 7300 da Perkin Elmer.



**Tabela 13** Parâmetros operacionais do ICP OES

<b>Parâmetro</b>	<b>Valor</b>
Potência RF	1500 W
Vazão do Ar principal	15 L min <sup>-1</sup>
Vazão do Ar auxiliar	1,0 L min <sup>-1</sup>
Vazão do Ar nebulização	0,4 L min <sup>-1</sup>
Taxa de aspiração da amostra	0,5 L min <sup>-1</sup>
Tempo de integração da solução aquosa	5-10 s
Modo de leitura do sinal	Vista axial
Linhas analíticas, nm	As (193,696), Se (196,026), Sb (217,582), Bi (223,061), Fe (259,939), Ca(422,673), Al(396 axial).

**4.8.1.****Preparação das amostras aquosas dos analitos dissolvidos**

- a) Uma alíquota de 1 mL do efluente sintético foi pipetado e filtrada com filtro de membrana em um tubo para centrifuga de 15 mL e diluída com água deionizada até 10 mL;
- b) A amostra foi acidificada com ácido clorídrico (1 gota de HCl) imediatamente para o pH menor do que 2, para preservação dos analitos;
- c) O tubo era fechado e misturado;
- d) A amostra está pronta para a análise com ICP OES

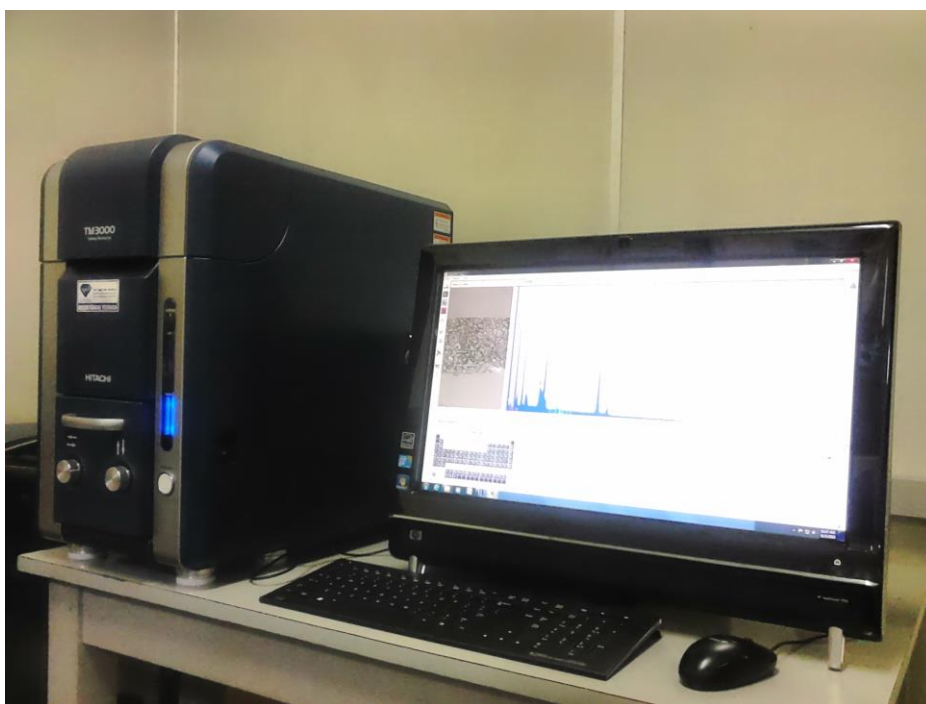
**4.8.2.****Curva de calibração**

As curvas de todas as análises tiveram 4 pontos, essas curvas de calibração foram realizadas através do padrão multielementar, nas concentrações de 0,1; 0,5; 1,0 e 2,0 mg/kg. Ítrio, na concentração de 1 mg/kg na solução de leitura, foi empregado como padrão interno, para correção de possíveis diferenças entre as propriedades físico-químicas das soluções de calibração e amostra.

#### 4.9.

#### **Caraterização do precipitado de arsênio, selênio, antimônio e bismuto por microscopia eletrônica de Varredura (MEV)**

A caraterização do rejeito e o análise semiquantitativa do precipitado de arsênio, selênio, antimônio e bismuto foi realizado em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) acoplado a um EDS modelo Hitachi 600, mostrado na Figura 17. O equipamento foi operado com um feixe de elétrons de 15 KeV. As imagens forneceram informação sobre a morfologia dos elementos e mediante os resultados obtidos via EDS, verificaram-se a composição dos precipitados, bem como a presença de contaminantes.



**Figura 17** Microscópio eletrônico de varredura (MEV) acoplado a um EDS modelo Hitachi 600.

##### 4.9.1.

#### **Procedimento de preparação da amostra para análise em MEV**

- a) O rejeito do precipitado obtido no tratamento do efluente sintético foi seco em uma estufa (mufla) à temperatura de 130 °C até processar a secagem total (aproximadamente por 6 horas);
- b) Após isso, a amostra seca foi moída em um almofariz e conservada em um dessecador;
- c) A amostra está pronta para a análise em MEV.