

5.

Resultados e discussões

5.1.

Avaliação físico-química da remoção de arsênio, selênio, antimônio e bismuto.

Foi avaliado o efeito de cada uma das variáveis estabelecidas no planejamento experimental. Os resultados da remoção de arsênio, selênio, antimônio e bismuto são discutidos um a um e conjuntamente neste tópico. Cabe ressaltar que na literatura atual não existem estudos de precipitação simultaneamente desses elementos. Este estudo foi realizado em 2 etapas:

1. Avaliação multivariada da eficiência do processo, nas seguintes condições: pH 5, 7 e 9, diferentes agentes precipitantes (Fe(II), Fe(III), Ca(II) e Al(III)), diferentes relações molares agente precipitante/analitos (1, 3, 5 e 7) e, diferentes concentrações iniciais dos analitos (25 mg/L, 200 mg/L, 500 mg/L e 750 mg/L).
2. Comparação do desempenho do precipitado sem e com pré-oxidação de As, Se, Sb e Bi com H₂O₂ (100% de excesso).

5.1.1.

Efeito do tipo de agente precipitante

Na presente etapa, primeiramente avaliou-se o efeito do tipo do agente precipitante na remoção de arsênio, selênio, antimônio e bismuto separadamente. Após, apresentam-se os resultados da precipitação simultânea desses elementos. Neste trabalho utilizou-se 4 tipos de agentes precipitantes: Fe(II), Fe(III), Ca(II) e Al(III). Os experimentos de precipitação foram realizados a pH 5, 7 e 9, para uma razão molar agente precipitante / analito = 5, a concentração inicial do arsênio foi de 25 mg/L, sem e com pré-oxidação do As, Se, Sb e Bi com peróxido de hidrogênio (100% de excesso de H₂O₂), o tempo de precipitação e oxidação foi de 60 minutos para cada etapa, o trabalho foi realizado à temperatura ambiente de 25 ± 1 °C.

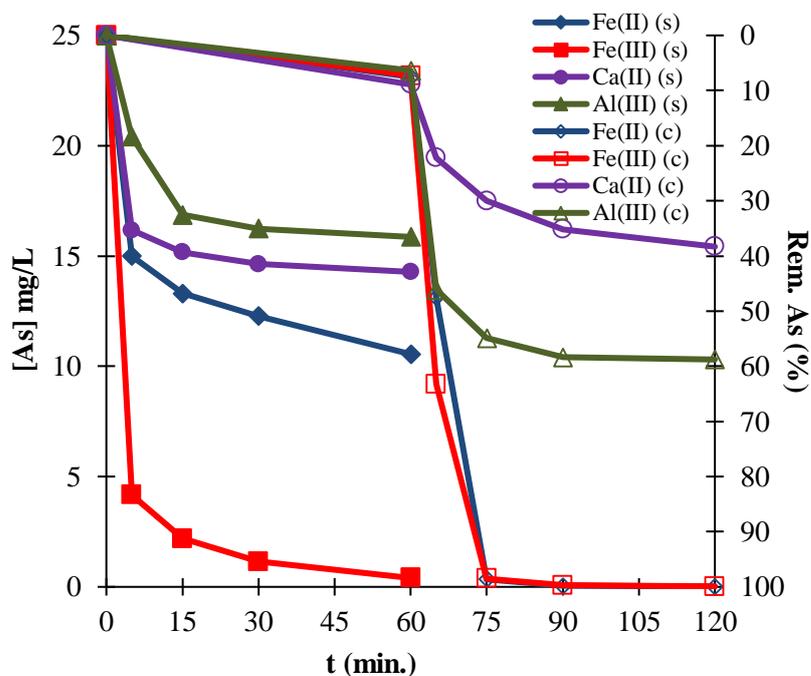
5.1.1.1.

Efeito do tipo de agente precipitante na remoção do arsênio

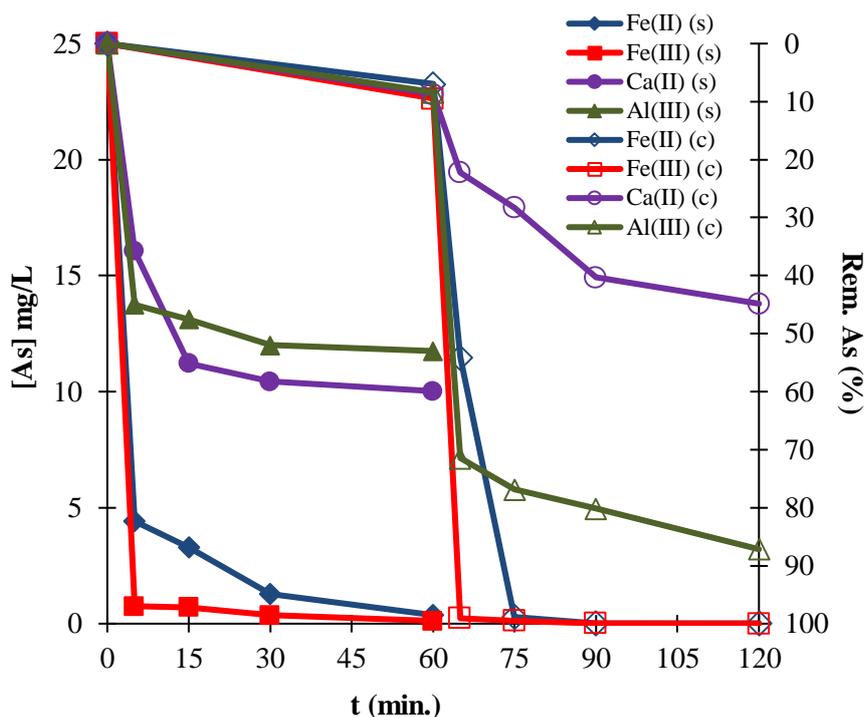
O efeito do tipo do agente precipitante na remoção do arsênio depende de outras variáveis, tais como, o pH e estado de oxidação do arsênio. Essas variáveis são determinantes nas eficiências dos precipitantes. A Figura 18 (a,b,c) e a Tabela 14 mostram a influência dos agentes precipitantes Fe(III), Fe(II), Ca(II) e Al(III) na remoção do arsênio sem e com pré-oxidação a pH 5, 7 e 9, respectivamente. Observa-se que em todas as faixas de pH estudadas, a máxima eficiência de remoção do arsênio sem e com pré-oxidação foi obtida com o agente precipitante Fe(III), atingindo-se uma eficiência de remoção superior do que 98,39% e 99,92% e, concentrações residuais de 0,4 mg/L e 0,02 mg/L do arsênio sem e com pré-oxidação, respectivamente. Já esses valores, encontram-se abaixo do permitido pela legislação no Brasil para descarte de efluentes à concentração do arsênio dissolvido de 0,5 mg/L.

Além disso, verifica-se que o Fe(III) foi quase 41%, 57% e 61% melhor do que o Fe(II), Ca(II) e Al(III), respectivamente, para remover arsênio sem pré-oxidação a pH 5. No entanto, a pH 7 e 9 o Fe(II) e Fe(III) atingiram semelhantes eficiências na remoção de As (maiores do que 99 %). Nota-se também, que a eficiência de remoção do As sem pré-oxidação com Al(III) aumentou com o incremento do pH, atingindo-se a máxima eficiência de remoção a pH 9. Já o Ca(II) mostrou-se pouco eficaz para remover o arsênio sem pré-oxidação a pH 5, 7 e 9. Similarmente, em condições oxidantes o Fe(III) e Fe(II) mostraram-se bem eficazes para remover o As, atingindo-se eficiências de remoção superiores do que 99,9%, em todas as faixas de pH estudadas. Já o Al(III) nas mesmas condições mostrou-se eficiente para remover o arsênio a pH neutro e alcalino, atingindo-se uma concentração final de 0,73 mg/L, apesar de que este resultado, não seja menor do exigido pela legislação do Brasil, constata-se que o Al(III) pode remover o arsênio eficazmente. Resultados similares foram reportados por Castro (2006), ela observou que o Fe(III) foi apenas superior em 3% ao Al(III), a pH 9. Sendo, que o FeCl₃, removeu 100% e 76%, do As(V) e As(III), respectivamente e, quando foi precipitado com Al(III) o As(V) e As(III) atingiram-se eficiências superiores a 97% e 73%, respectivamente.

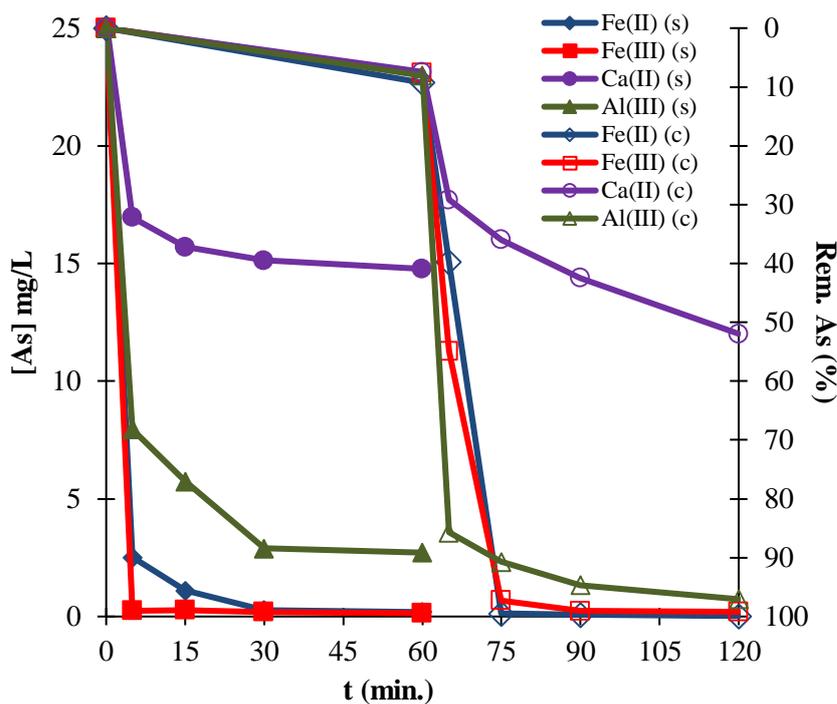
Finalmente o agente precipitante Ca(II) não foi eficiente para remover o As com pré-oxidação, pois, a máxima eficiência atingida a pH 9 foi de 51,95%. Resultado similar para o Ca(II) foi observado por Wang et al. (2011), que estudaram a remoção do arsênio contido em efluentes industriais por processos físico-químicos, cujos resultados mostram que o arsênio precipitou apenas 60% a pH 9. No estudo de Navarro *et al.* (2004), da remoção do As(V) com Fe(III) e Ca(II), mostram-se que o Fe(III) foi quase cinco vezes superior ao Ca(II) para remover o arsênio a pH 5. Sendo que, para um relação molar de Fe/As e Ca/As = 4, concentração inicial do arsênio de 13000 mg/L, foi atingido uma concentração residual de 1,3 mg/L e 6 mg/L, respectivamente, em 30 minutos de reação. Não obstante, comprova-se que a pH superiores a 12 o As(V) foi bem eficientemente removido pelo Ca(II). Similarmente, no trabalho de Castro, (2006) apresentou-se a eficiência de vários agentes precipitantes para remover o As(III) e As(V), verificando-se que o $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ foi mais eficiente do que o $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ para remover o As(V), este último foi removido 100% e 99% com Fe(III) e Al(III), respectivamente, a pH 9 e As(III) foi removido 78% e 73% com Fe(III) e Al(III), respectivamente, a pH 7. Porém, em neste trabalho constata-se que o Fe(III) foi bem mais eficiente ao Al(III), o que também é suportado por Cheng *et al.*, (2016) e Glocheux *et al.*, (2014).



(a)



(b)



(c)

(s) sem pré-oxidação

(c) com pré-oxidação

Figura 18 Efeito do tipo do agente precipitante Fe(III), Fe(II), Ca(II) e Al(III) na remoção do arsênio sem e com pré-oxidação, em função do tempo. Condições experimentais: (a) pH 5, (b) pH 7, (c) pH 9, agente precipitante/As = 5, $[As]_0 = 25$ mg/L, oxidação do As com 100% de excesso de H_2O_2 , tempo de 60 minutos de reação para cada processo de oxidação e precipitação.

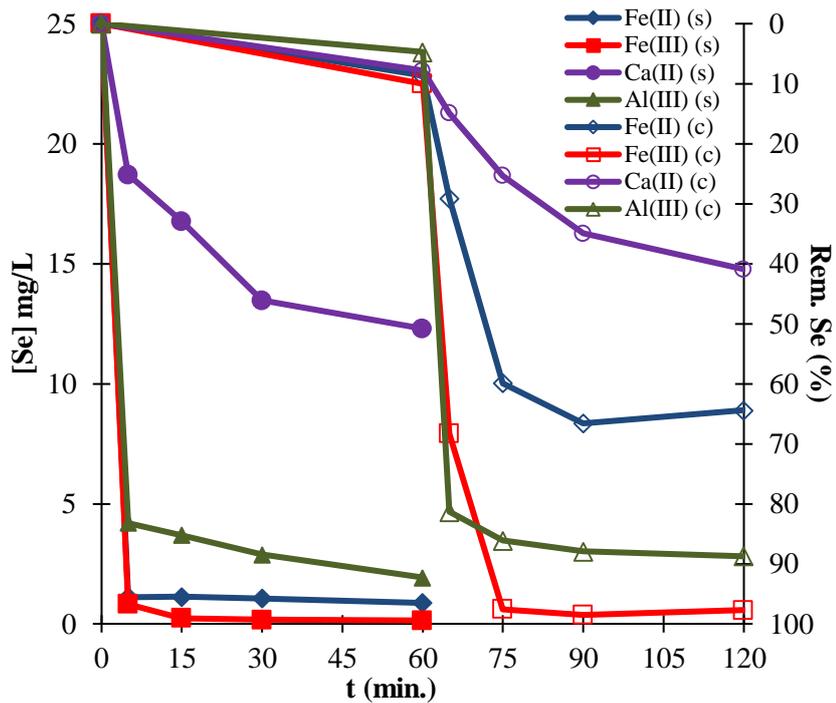
Tabela 14 Eficiências de remoção do arsênio sem e com pré-oxidação, atingidas com os agentes precipitantes Fe(III), Fe(II), Ca(II) e Al(III), a pH 5, 7 e 9, em 60 minutos de reação.

Remoção do arsênio (%)						
Agente Precipitante	Sem pré-oxidação			Com pré-oxidação		
	pH=5	pH=7	pH=9	pH=5	pH=7	pH=9
Fe(II)	57,80	98,51	99,24	99,92	99,94	99,92
Fe(III)	98,39	99,52	99,45	99,92	99,99	99,92
Ca(II)	42,89	59,92	41,64	38,31	44,84	51,95
Al(III)	36,54	53,00	89,14	58,78	87,17	97,06

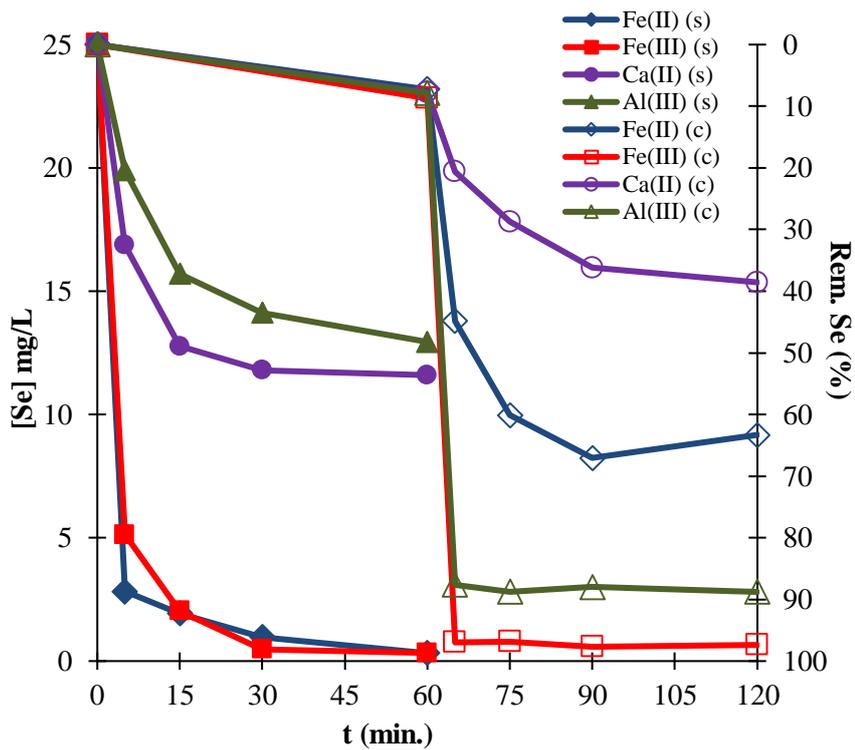
5.1.1.2.

Efeito do tipo de agente precipitante na remoção do selênio

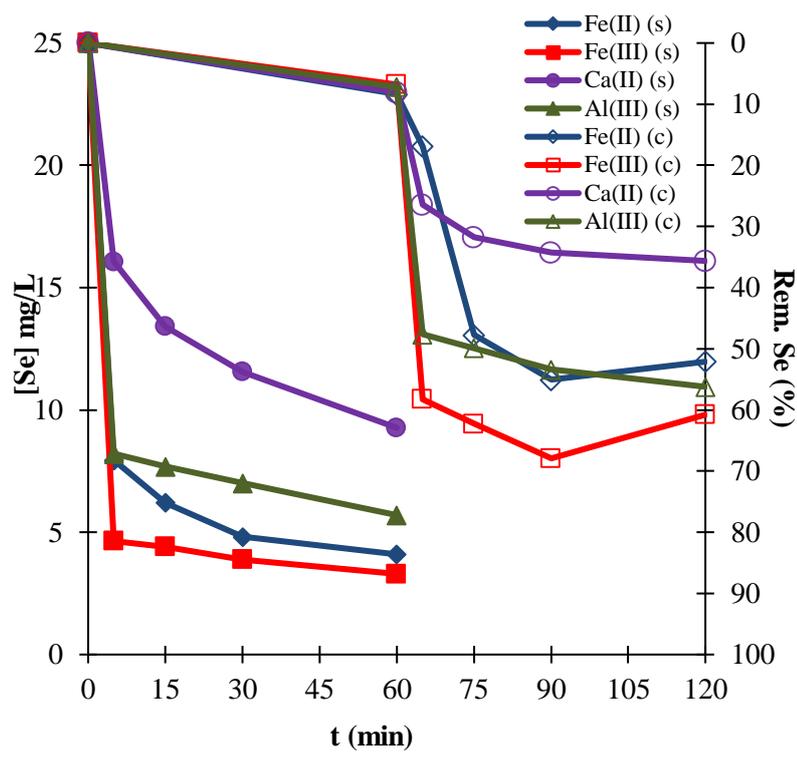
A Figura 19 (a,b,c) e Tabela 15 mostram os resultados da remoção do selênio com os diferentes agentes precipitantes, tais como Fe(II), Fe(III), Ca(II) e Al(III), a pH 5, 7 e 9. Pode-se observar que o selênio sem e com pré-oxidação teve melhor remoção com Fe(III) do que com Fe(II), Al(III) e Ca(II), atingindo uma máxima eficiência de remoção de 99,44% e 97,72% e concentração residual de 0,14 mg/L e 0,57 mg/L do selênio, sem e com pré-oxidação, respectivamente, a pH 5. Desses resultados, só o selênio sem pré-oxidação teve concentração final menor do que o permitido pela resolução CONAMA 430/2011. Cabe ressaltar que, em todas as faixas de pH, o Fe(III) foi apenas 3% melhor do que o Fe(II) para remover selênio sem pré-oxidação, porém, em condições oxidantes, o Fe(III) foi bem superior ao Fe(II), isto é, 33% melhor. Ao mesmo tempo, o agente precipitante Fe(II) mostrou-se mais eficiente do que Al(III) e Ca(II) para remover o selênio sem pré-oxidação (a exceção do pH 5, no qual o Al(III) é superior ao Fe(II)). No entanto, quando o selênio foi pré-oxidado, o Al(III) foi bem superior a Fe(II) e Ca(II), em todas as faixas de pH. Acredita-se que, para maiores tempos de reação, o Al(III) poderia atingir melhores eficiências, tal como foi verificado nos trabalhos de Yamani *et al.* (2014); Jegadeesan *et al.* (2003); Peak (2006) e Elzinga *et al.* (2009). Finalmente, verifica-se que o Ca(II) não foi eficiente pra remover o selênio sem e com pré-oxidação nas condições estudadas, atingindo-se uma remoção máxima de 50%.



(a)



(b)



(c)

(s) sem pré-oxidação
(c) com pré-oxidação

Figura 19 Efeito do tipo do agente precipitante Fe(III), Fe(II), Ca(II) e Al(III) na remoção do selênio sem e com pré-oxidação, em função do tempo. Condições experimentais: (a) pH 5, (b) pH 7, (c) pH 9, agente precipitante/Se = 5, $[Se]_0 = 25$ mg/L, oxidação do Se com 100% de excesso de H_2O_2 , tempo de 60 minutos de reação para cada processo de oxidação e precipitação.

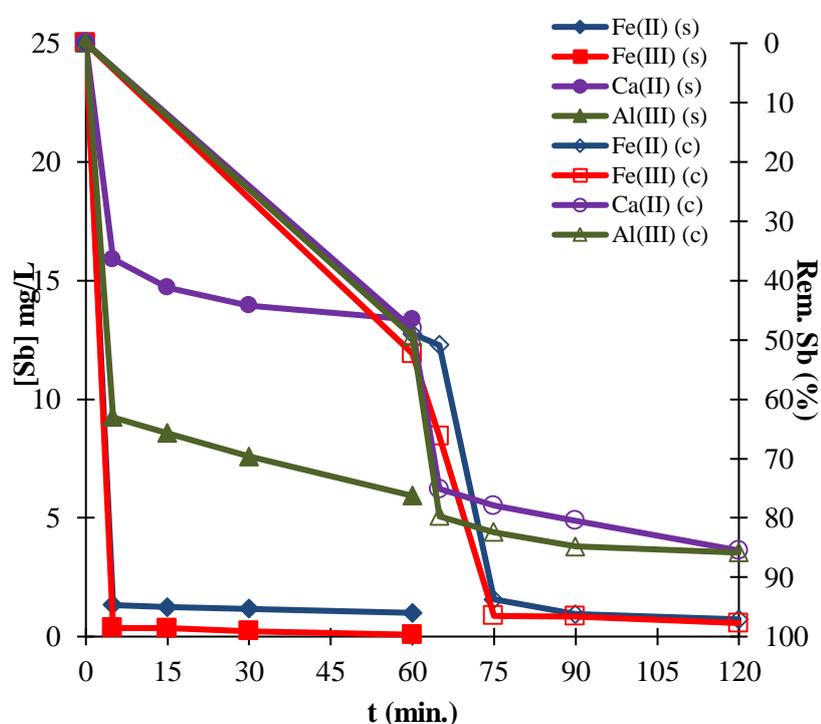
Tabela 15 Eficiências de remoção do selênio sem e com pré-oxidação, atingidas com os agentes precipitantes Fe(III), Fe(II), Ca(II) e Al(III), a pH 5, 7 e 9, em 60 minutos de reação.

Agente precipitante	Remoção de Selênio (%)					
	Sem pré-oxidação			Com pré-oxidação		
	pH=5	pH=7	pH=9	pH=5	pH=7	pH=9
Fe(II)	96,52	98,72	83,62	64,40	63,32	52,08
Fe(III)	99,44	98,68	86,81	97,72	97,36	60,76
Ca(II)	50,82	53,62	56,72	40,92	38,56	35,63
Al(III)	92,28	48,23	77,20	88,75	88,76	56,21

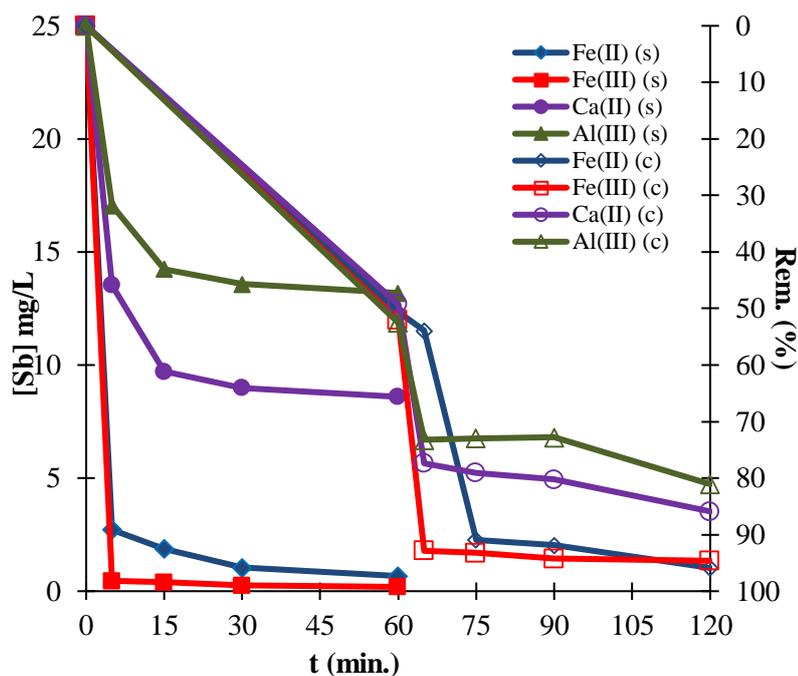
5.1.1.3.

Efeito do tipo de agente precipitante na remoção do antimônio

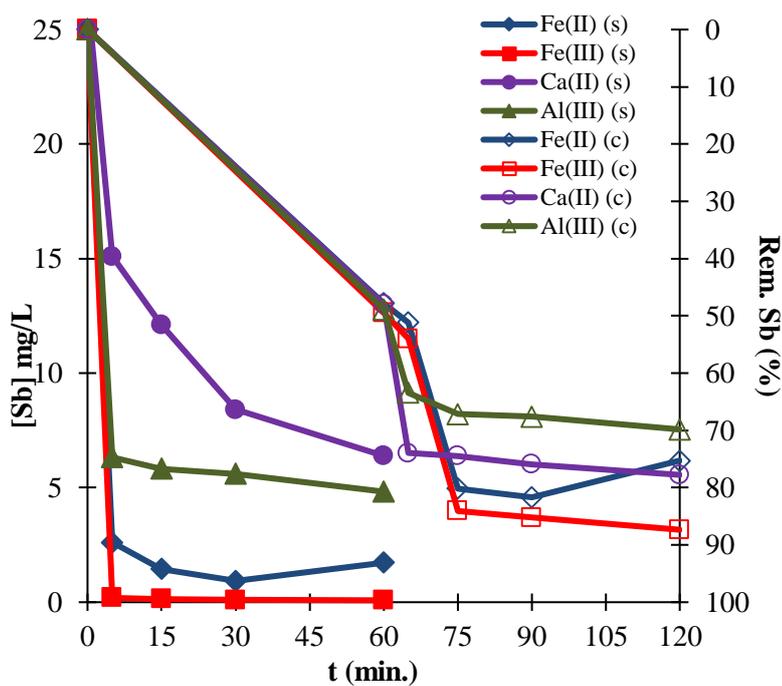
Na Figura 20 (a,b,c) e na Tabela 16 observa-se que Fe(III) foi bem superior a Fe(II), Al(III) e Ca(II) para remover o antimônio sem e com pré-oxidação, em todas as faixas de pH estudadas, sendo que com pH 5 atingiu-se a máxima eficiência de remoção (99,68%) e concentração residual do antimônio sem pre-oxidação de 0,08 mg/L com Fe(III). Resultados similares foram reportados por Wu *et al.* (2010), que constataram que o Fe(III) removeu 97% de Sb(III) e 100% de Sb(V), a pH 6, para uma relação molar de Fe/Sb=6. Além disso, observa-se que o Fe(III) foi quase 4%, 53% e 27% melhor do que Fe(II), Ca(II) e Al(III), respectivamente, em remover o antimônio sem pré-oxidação. Porém, em condições oxidantes, Fe(III) e Fe(II) atingiram semelhantes eficiências de remoção a pH 5 e 7, já a pH 9 Fe(III) foi bem superior do que Fe(II), enquanto que Al(III) e Ca(II) mostram maior potencial para remover o antimônio pré-oxidado. Cabe ressaltar que a eficiência do Fe(III) e Fe(II) na remoção do antimônio sem e com pré-oxidação diminuiu com o incremento do pH, o oposto ocorre para o Al(III) e Ca(II).



(a)



(b)



(c)

(s) sem pré-oxidação
(c) com pré-oxidação

Figura 20 Efeito do tipo do agente precipitante Fe(III), Fe(II), Ca(II) e Al(III) na remoção do antimônio sem e com pré-oxidação, em função do tempo. Condições experimentais: (a) pH 5, (b) pH 7, (c) pH 9, agente precipitante/Sb = 5, $[Sb]_0 = 25$ mg/L, oxidação do Sb com 100% de excesso de H_2O_2 , tempo de 60 minutos de reação para cada processo de oxidação e precipitação.

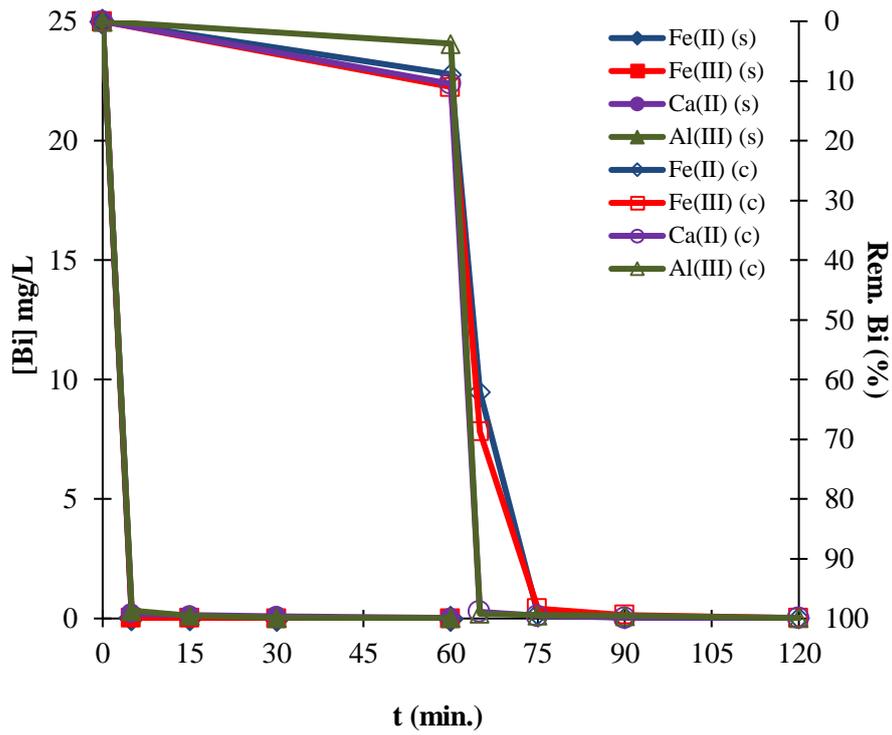
Tabela 16 Eficiências de remoção do antimônio sem e com pré-oxidação, atingidas com os agentes precipitantes Fe(III), Fe(II), Ca(II) e Al(III), a pH 5, 7 e 9, em 60 minutos de reação.

Remoção de Antimônio (%)						
Agente precipitante	Sem pré-oxidação			Com pré-oxidação		
	pH=5	pH=7	pH=9	pH=5	pH=7	pH=9
Fe(II)	96,00	97,32	93,08	97,09	95,88	75,32
Fe(III)	99,68	99,24	99,67	97,72	94,63	87,35
Ca(II)	46,59	65,62	75,90	85,49	85,89	77,76
Al(III)	76,28	47,25	80,70	85,84	81,08	69,83

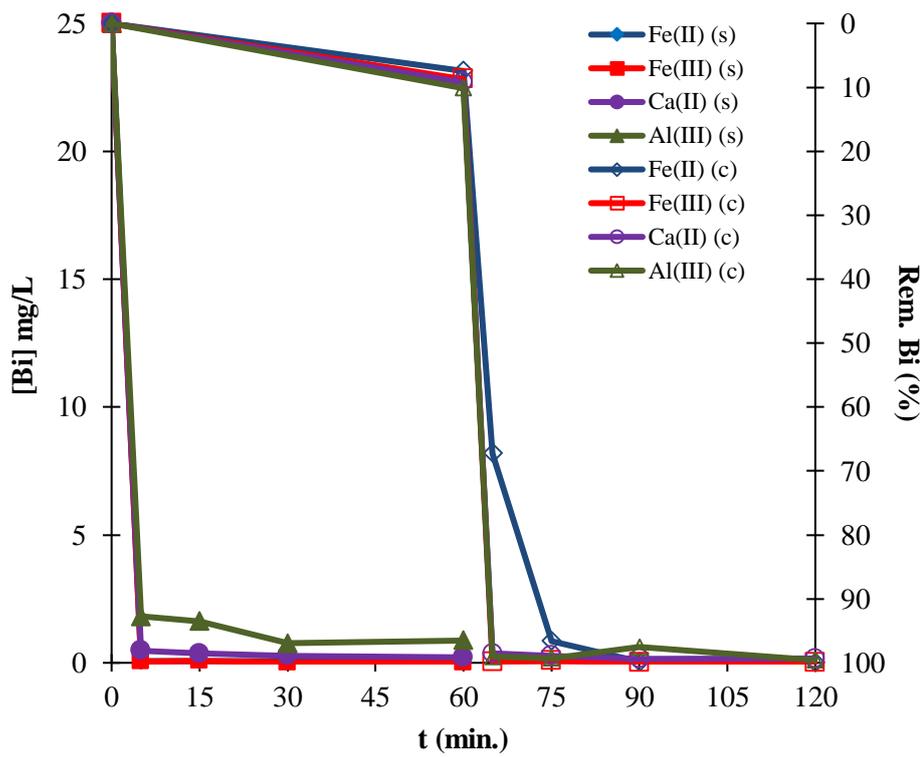
5.1.1.4.

Efeito do tipo de agente precipitante na remoção do bismuto

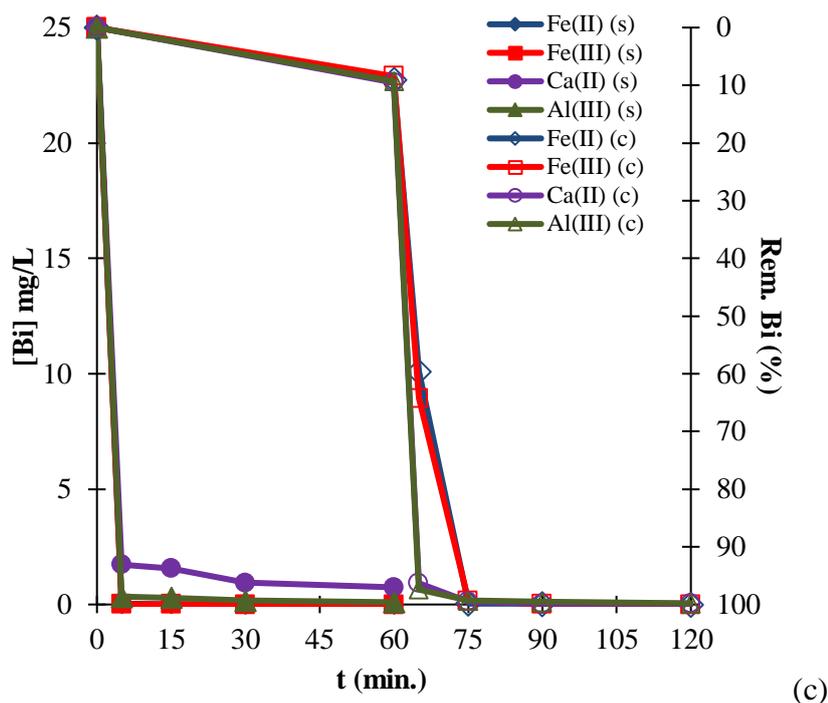
Na Figura 21 (a,b,c) e na Tabela 17, verificam-se os resultados da eficiência de remoção do bismuto com e sem pré-oxidação a pH 5, 7 e 9, respectivamente, com Fe(II), Fe(III), Al(III) e Ca(II). Constata-se que todos esses agentes precipitantes foram eficazes para remover o bismuto sem e com pré-oxidação em todas as faixas de pH estudadas. O bismuto atingiu eficiências de remoção superiores a 99,99%, alcançando concentrações residuais menores que 0,002 mg/L com Fe(II) e Fe(III). Já com Al(III) e Ca(II), atingiu-se eficiências maiores do que 99,9%, atingindo-se concentrações finais de 0,02 mg/L. No entanto, Ca(II) e Al(III) mostraram-se mais eficazes para remover o bismuto com pré-oxidação do que sem pré-oxidação a pH 5 e 9. Já Fe(II) e Fe(III) mostraram eficiências semelhantes na remoção do bismuto sem e com pré-oxidação, a pH 5, 7 e 9. Finalmente, na Figura 54b, verifica-se que a eficiência de remoção do bismuto sem pré-oxidação, usando como agente precipitante o Al(III), sofre uma breve queda a pH 7 e, na Figura 54c, observa-se que quando foi precipitado com Ca(II) a pH 9, a concentração final do bismuto sem pré-oxidação aumentou, comparado aos outros processos em pH 5 e 7. Apesar disso, o bismuto foi removido com sucesso com todos os precipitantes usados no presente trabalho e em todas as faixas de pH estudadas.



(a)



(b)



(s) sem pré-oxidação
(c) com pré-oxidação

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

Tabela 17 Eficiências de remoção do bismuto sem e com pré-oxidação, atingidas com os agentes precipitantes Fe(III), Fe(II), Ca(II) e Al(III), a pH 5, 7 e 9, em 60 minutos de reação.

Agente precipitante	Remoção de Bismuto (%)					
	Sem pré-oxidação			Com pré-oxidação		
	pH=5	pH=7	pH=9	pH=5	pH=7	pH=9
Fe(II)	99,98	99,84	99,99	99,88	99,96	99,99
Fe(III)	99,99	99,97	99,99	99,94	99,97	99,97
Ca(II)	99,90	99,14	97,02	99,87	99,34	99,84
Al(III)	99,91	96,48	99,61	99,92	99,59	99,79

5.1.1.5.

Efeito do tipo de agente precipitante na eficiência de remoção simultânea na arsênio, selênio, antimônio, bismuto

Nos itens 5.1.1.1 até 5.1.1.4 foram avaliados a influência do tipo de precipitante na eficiência de remoção de arsênio, selênio, antimônio e bismuto de forma separada. Na presente etapa serão avaliados os efeito dos precipitantes Fe(III), Fe(II), Ca(II) e Al(III) na remoção simultânea de As, Se, Sb e Bi.

Na Figura 22, verifica-se que o agente precipitante Fe(III) foi bem superior ao Fe(II), Al(III) e Ca(II) para remover simultaneamente o As, Se, Sb e Bi sem pré-oxidação na faixa de pH de 5 e 7, alcançando concentrações residuais menores do que os valores máximos permitidos pela legislação do Brasil, enquanto o Fe(II) só foi eficiente para precipitar Se, Sb e Bi sem pré-oxidação e As, Sb e Bi com pré-oxidação a pH 5. Assim, verifica-se que a eficiência de remoção do agente precipitante depende diretamente do estado de oxidação do analito e do pH. Constata-se também que, a pH 7, o agente precipitante Fe(II) mostra-se tão bem sucedido quanto o Fe(III) para remover simultaneamente esses analitos sem pré-oxidação. Nos trabalhos de Cui *et al.* (2014); Anup *et al.* (2016); Lacasa *et al.* (2010); Cheng *et al.* (2016) e Wang *et al.* (2010), verificam-se que As(III) e As(V) são bem melhor removidos com íons Fe(III) do que com íons Al(III) e Ca(II), enquanto o selênio é mais eficientemente removido a pH ácidos com Fe(III) do que o Al(III) (Hu *et al.*, 2015).

Na Figura 22b₂ verifica-se que, a pH 7 e em condições oxidantes, o Al(III) mostrou-se eficiente para remover simultaneamente As, Se, Sb e Bi. Embora, nessa faixa de pH, Fe(III) e Fe(II) tenham atingido melhores resultados, o Al(III) poderia apresentar melhor eficiência para maiores tempos de reação ou para maiores razões molares. Além disso, constata-se que o Al(III) foi um pouco mais eficiente para remover As, Se, Sb e Bi em todas as faixas de pH do que o Ca(II), que não foi eficaz para remover os analitos simultaneamente, em todas as faixas de pH estudadas. Olyaie *et al.* (2012) estudaram o comportamento do Ca(II) na remoção de arsênio de soluções aquosas, e os resultados mostraram que precisa-se de uma relação molar Ca/As superior a 12 para atingir eficiências de remoção maiores do que 70%, a pH 7.

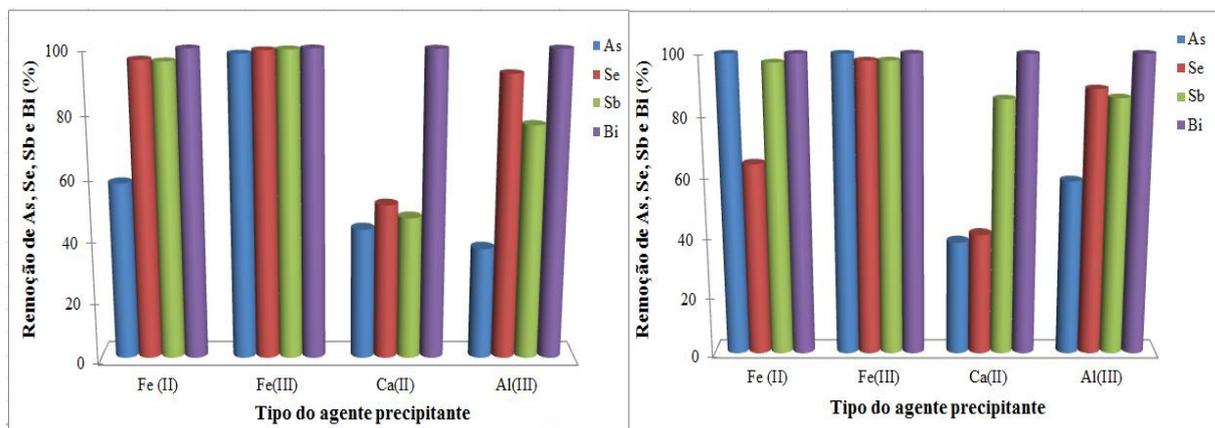
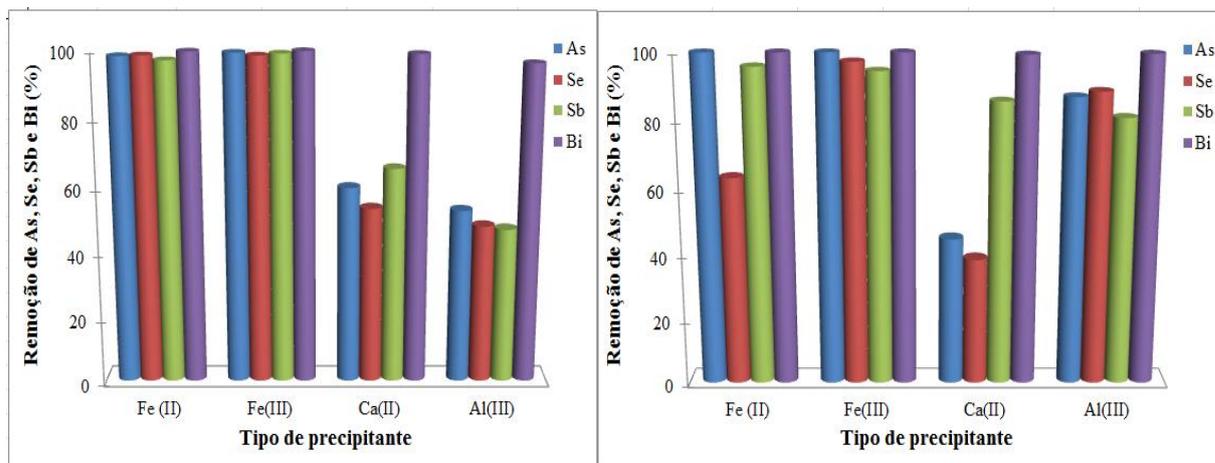
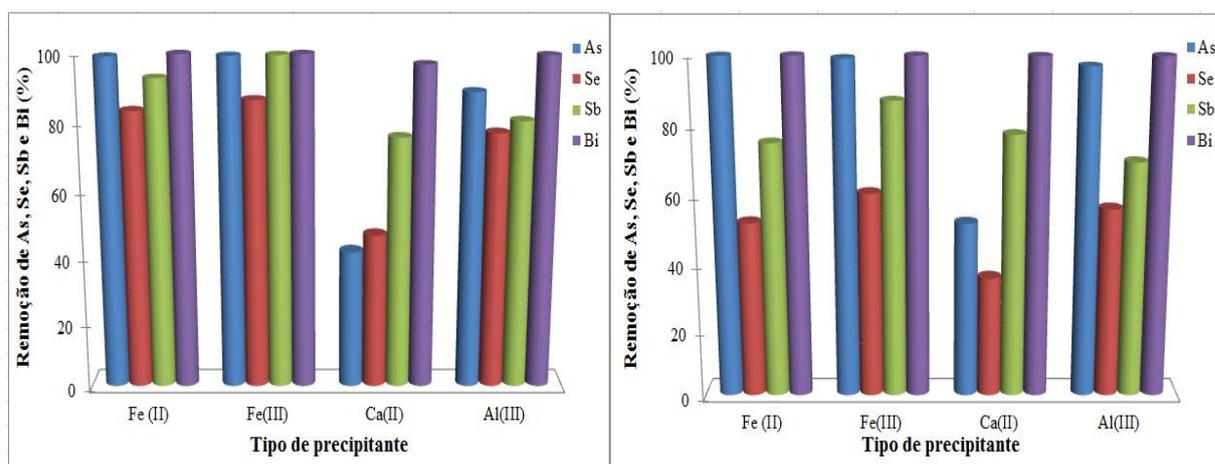
(a₁) pH=5, sem pré-oxidação(a₂) pH=5, com pré-oxidação(b₁) pH=7, sem pré-oxidação(b₂) pH=7, com pré-oxidação(c₁) pH=9, sem pré-oxidação(c₂) pH=9, com pré-oxidação

Figura 22 Eficiência de remoção de arsênio, selênio, antimônio e bismuto com Fe(III), Fe(II), Ca(II) e Al(III). (a₁) pH 5, sem pré-oxidação, (a₂) pH 5, com pré-oxidação, (b₁) pH 7, sem pré-oxidação, (b₂) pH 7, com pré-oxidação, (c₁) pH 9, sem pré-oxidação, (c₂) pH 9, com pré-oxidação. Condições experimentais: Agente precipitante/A, Se, Sb, Bi = 5, [As]₀, [Se]₀, [Sb]₀, [Bi]₀ = 25 mg/L, oxidação do As, Se, Sb e Bi com 100% de excesso de H₂O₂, tempo de 60 minutos de reação para cada processo de oxidação e precipitação.

5.1.2.

Efeito do pH

Nesta etapa do trabalho, os ensaios de precipitação foram realizados em pH 5, 7 e 9, usando como agente precipitante Fe(II) e Fe(III), para uma razão molar agente precipitante / analito = 5, (analito = As, Se, Sb e Bi), concentração inicial do analito 200 mg/L, sem e com pré-oxidação com peróxido de hidrogênio (100% de excesso de H₂O₂). O tempo de precipitação e oxidação foi de 60 minutos para cada processo, à temperatura ambiente de 25 ± 1 °C.

5.1.2.1.

Efeito do pH na remoção de arsênio

5.1.2.1.1.

Remoção de arsênio com Fe(II)

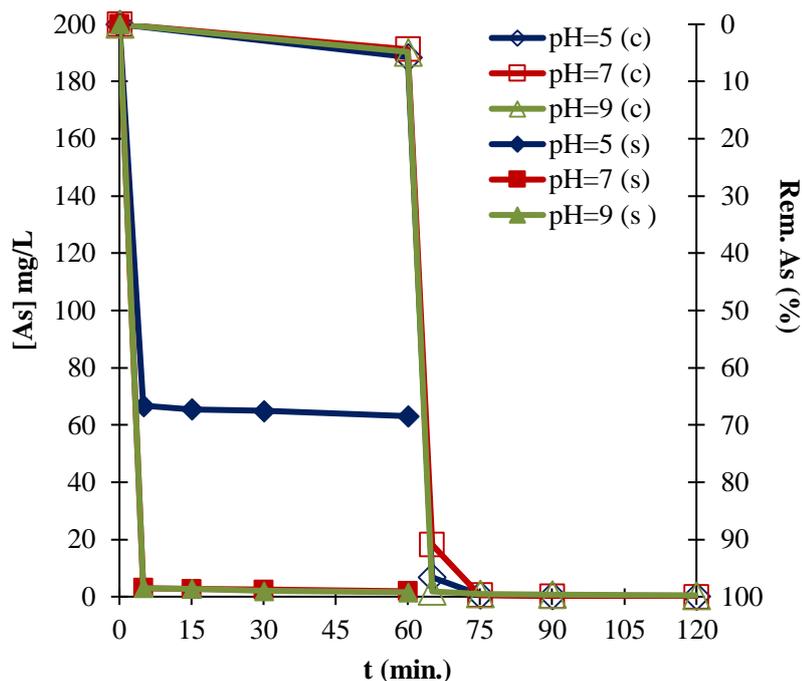
Pode-se observar na Figura 23, que a remoção do arsênio sem pré-oxidação a pH 7 e 9 foi bem superior do que a pH 5, atingindo-se concentrações finais de 63,08 mg/L, 1,88 mg/L e 1,74 mg/L, a pH 5, 7 e 9, respectivamente. Segundo Morillo *et al.* (2015), as espécies de arsenito possuem menor acidez ($pK_{a1} = 9,2$), bem como a presença reduzida destas espécies desprotonadas a pH ácidos e favorecida a pH alcalinos. dessa forma, ele é responsável pela elevada eficiência da remoção do arsenito a pH 7 e 9. De acordo, com os resultados apresentados na Tabela18, verifica-se que não foram atingidas concentrações residuais do arsênio sem pré-oxidação menores do que estabelece a resolução CONAMA 430/2011 nas faixas de pH estudadas. Observa-se também que a remoção do arsênio sem pré-oxidação a pH 5 foi ineficiente, uma vez que, apenas foi removido 68,46% em 60 minutos de reação. No entanto, com o aumento do pH de 5 para 7 incrementou-se consideravelmente a eficiência de remoção e como era de esperar-se a máxima remoção (99,13%) foi atingida a pH 9.

A mesma Figura e Tabela mostram que o arsênio com pré-oxidação foi removido eficientemente em todas as faixas de pH estudadas. Em geral, os resultados mostram que o arsênio com pré-oxidação foi mais eficientemente removido a pH ácido e neutro do que o pH alcalino. Uma explicação para este fato, parece ser que a pH 9 começa a formação de Fe(OH)₂ e paralelamente ocorre a precipitação do arsenato de ferro, assim, a precipitação torna-se desfavorável a pH alcalinos. Apesar disso, os valores obtidos em todas as faixas de pH foram menores

do que a concentração imposta pela resolução CONAMA 430/2011 para descarte de arsênio (0,5 mg/L). Trabalhos de Liu *et al.* (2016), Cui *et al.* (2014), Castro *et al.* (2006) e Daenzer *et al.* (2014), mostram que as máximas eficiências de remoção do As(V) foram atingidas em pH ácidos. Porém, neste trabalho a melhor remoção ocorreu a pH 7, acredita-se que pode existir uma mistura de espécies de arsenito e arsenato no efluente. Segundo o trabalho de Guerra, (1989) só um 50% de As(III) foi oxidado a As(V), com peróxido de hidrogênio (100% de excesso), em 60 minutos de reação, a pH 2. Finalmente, concluímos que o pH ótimo para precipitar o arsênio sem e com pre oxidação depende fortemente do estado de oxidação deste, uma vez que, o arsênio sem pré-oxidação foi bem melhor removido a pH 9 e o arsênio com pre-oxidação foi eficientemente removido a pH 5 e, assumindo que exista uma mistura de arsenito e arsenato, este pode ser removido eficientemente a pH 7.

Tabela 18 Valores das concentrações do arsênio sem e com pré-oxidação, com Fe(II) a pH 5, 7 e 9.

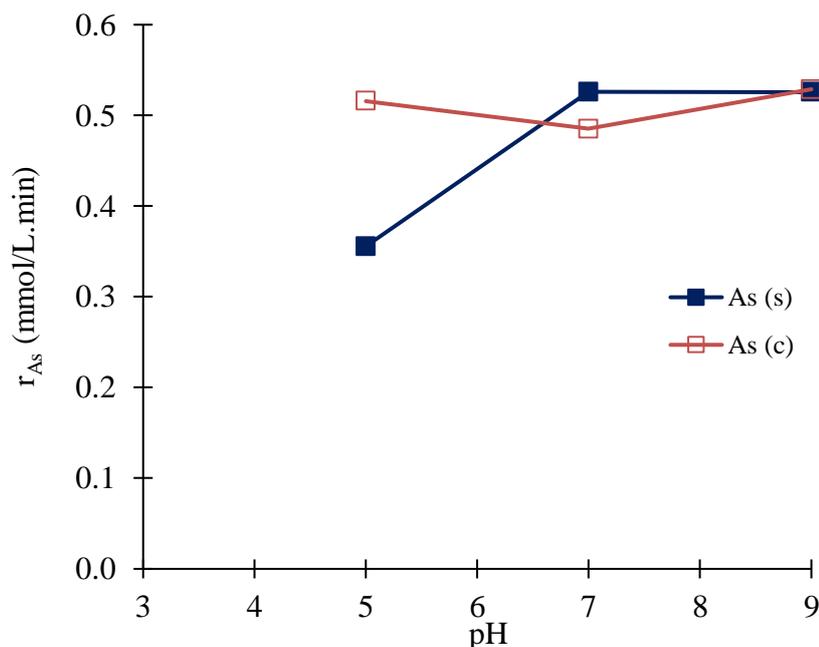
[As] (mg/L)							
t (min.)	Sem pré-oxidação			t (min.)	Com pré-oxidação		
	pH=5	pH=7	pH=9		pH=5	pH=7	pH=9
0	200,00	200,00	200,00	0	200,00	200,00	200,00
5	66,75	2,95	3,01	60	188,51	191,26	190,25
15	65,42	2,67	2,74	65	6,75	18,17	1,90
30	64,95	2,46	2,02	75	0,69	0,57	0,96
60	63,08	1,88	1,54	90	0,33	0,26	0,79
				120	0,13	0,04	0,48



(s) sem pré-oxidação
(c) com pré-oxidação

Figura 23 Efeito do pH na remoção do arsênio sem e com pré-oxidação, com Fe(II) em função do tempo. Condições experimentais: Fe(II)/As = 5, [As]₀ = 200 mg/L, oxidação do As com 100% de excesso de H₂O₂, tempo de 60 minutos de reação para cada processo de oxidação e precipitação.

Na Figura 24 observa-se, que a taxa de remoção inicial do arsênio sem pré-oxidação incrementou-se significativamente de 0,36 para 0,53 mmolL⁻¹min⁻¹ com o aumento do pH de 5 para 7. No entanto, quando o pH aumentou de 7 para 9, a taxa de remoção inicial foi semelhante. Na mesma Figura mostra-se que a taxa de remoção inicial do arsênio com pré-oxidação diminuiu de 0,51 para 0,493 mmolL⁻¹min⁻¹, com o aumento do pH de 5 para 7 e, incrementou-se até 0,53 mmolL⁻¹min⁻¹, quando o pH aumentou de 7 para 9. No entanto essa variação menor do que 10 % pode ser não significativa e apenas devida a erro experimental. Apesar, de a taxa de remoção inicial a pH 7 ter sido menor do que o pH 5 e 9, nesse pH, foi atingida a máxima eficiência de remoção do arsênio, em 60 minutos de reação. À vista disso, a eficiência de remoção do arsênio não depende diretamente da velocidade inicial de remoção. Finalmente, verifica-se que a taxa de remoção inicial do arsênio com pré-oxidação foi bem superior do que sem pré-oxidação a pH 5 e 7. Enquanto que a pH 9 alcançaram-se semelhantes taxas iniciais de remoção de arsênio.



(s) sem pré-oxidação
(c) com pré-oxidação

Figura 24 Taxa inicial da remoção do arsênio sem e com pré-oxidação em função do pH. Condições experimentais: Fe(II)/As = 5, [As]₀ = 200 mg/L, oxidação do As com 100% de excesso de H₂O₂, tempo de 60 minutos de reação para cada processo de oxidação e precipitação.

5.1.2.1.2.

Remoção de arsênio com Fe(III)

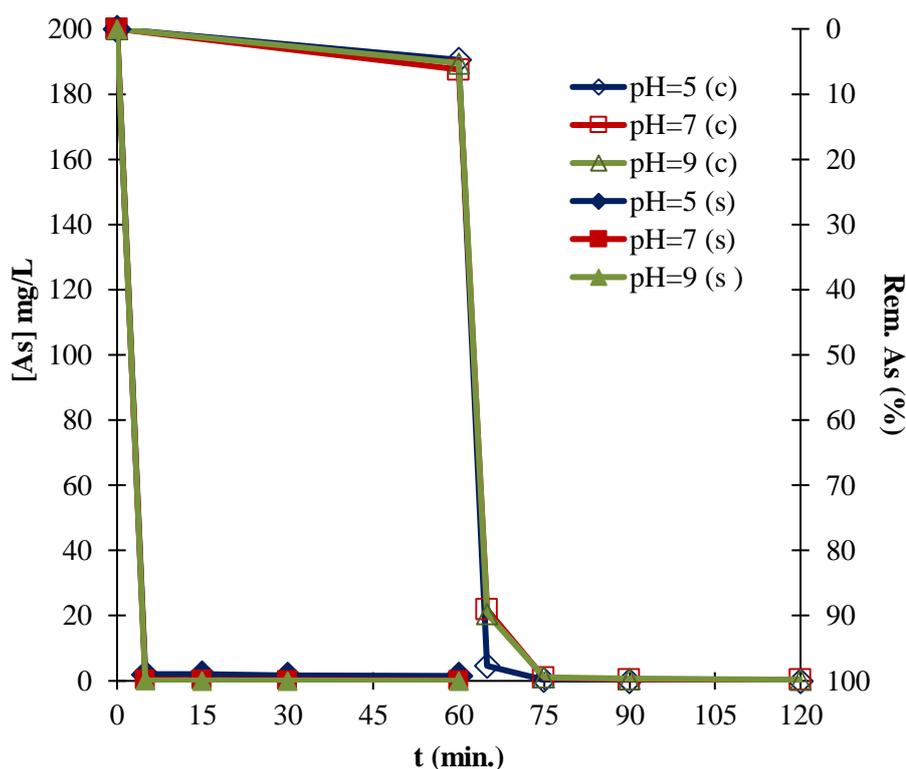
Na Figura 25, apresentam-se os resultados da remoção do arsênio sem e com pré-oxidação, com o agente precipitante Fe(III). Pode-se observar que o arsênio sem pré-oxidação foi eficientemente removido em todas as faixas de pH estudadas. No entanto, a Tabela 19 mostra que a eficiência de remoção do arsênio sem pré-oxidação, em meio alcalino e neutro apresentam melhores resultados do que em meio levemente ácido, isto é, com o aumento do pH de 5 para 7 e 9 a concentração diminuiu fortemente de 1,52 mg/L até 0,22 mg/L e 0,05 mg/L, respectivamente, essas concentrações residuais obtidas a pH 7 e 9 encontram-se de acordo com a resolução CONAMA 430/2011. Tal efeito provavelmente deve-se ao elevado pK_a=9,3 do ácido arsenioso. Similar comportamento foi observado por Nishimura & Umetsu, (2000) e segundo Stumm *et al.* (1992), a remoção do arsênio com Fe(III) atinge seu máximo valor, quando o pH da solução é aproximadamente igual ao pK_a

do arsênio. Similarmente, Twidwell *et al.* (2005), afirmaram que o arsenito não é eficazmente removido pelo Fe(III) em condições básicas e ácidas, a razões molares Fe(III)/As menores do que 5.

Na mesma Figura e Tabela observa-se que em todas as faixas de pH estudadas o arsênio com pré-oxidação foi bem eficientemente removido, atingindo concentrações menores do que estabelece a resolução CONAMA 430/2011 (As < 0,5 mg/L). Porém, nota-se que o arsênio em condições oxidantes foi mais eficazmente removido em pH ácidos do que alcalinos. Segundo Morillo *et al.*, (2015) a precipitação do arsenato é fortemente influenciado pelo pH, especialmente em pH ácidos, nos quais a acidez das espécies de arsenato ($pK_{a2} = 2,2$) produzem espécies protonadas, o que é responsável pela remoção relativamente elevada a pH 5. No trabalho de Twidwell (2005) e Nishimura & Umetsu (2000) observa-se que a remoção do arsenato diminui fortemente com o aumento do pH. Porém, este trabalho demonstrou que com o aumento do pH de 5 até 7 incrementou-se a eficiência de remoção, podendo assumir-se, que existe uma mistura de As(III) e As(V). Na Tabela 16 mostra-se que a máxima eficiência de remoção do arsênio foi atingida a pH 5, obtendo-se 99,98%, e uma concentração final de 0,05 mg/L, no entanto, a pH 7 e 9 foram obtidos remoções superiores a 99,8%, isto é, uma concentração residual de 0,32 mg/L e 0,36 mg/L, respectivamente. Os resultados obtidos, são suportados por Raven *et al.* (1998) e Nishimura e Umetsu, (2000), eles observaram que na faixa de pH entre 3 e 4 a concentração do As(V) diminui de 37,5 mg/L até 0,008 mg/L, para uma razão molar de Fe(III)/As(V)=10 e a eficiência de remoção reduziu-se com o aumento do pH.

Tabela 19 Valores das concentrações do arsênio sem e com pré-oxidação, com Fe(III) a pH 5, 7 e 9.

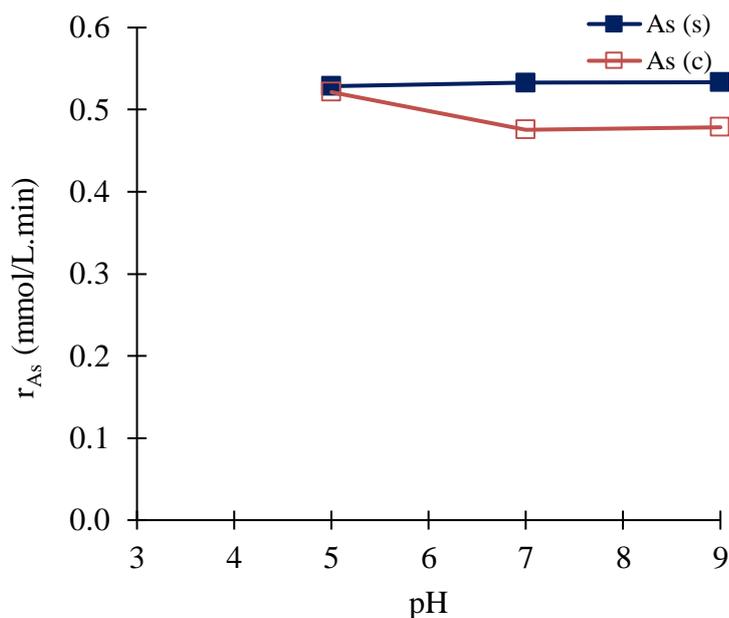
[As] (mg/L)							
t (min.)	sem pré-oxidação			t (min.)	com pré-oxidação		
	pH=5	pH=7	pH=9		pH=5	pH=7	pH=9
0	200,00	200,00	200,00	0	200,00	200,00	200,00
5	2,00	0,46	0,19	60	190,49	187,49	189,45
15	1,84	0,34	0,09	65	4,70	21,89	20,64
30	1,67	0,22	0,05	75	0,38	0,94	1,17
60	1,52	0,22	0,05	90	0,08	0,49	0,67
				120	0,05	0,32	0,36



(s) sem pré-oxidação
(c) com pré-oxidação

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

Na Figura 26 observa-se, que a taxa de remoção inicial do arsênio com pré-oxidação diminuiu levemente de $0,52$ para $0,47 \text{ mmolL}^{-1}\text{min}^{-1}$ com o aumento do pH de 5 para 9 e, a velocidade inicial de remoção do arsênio sem pré-oxidação foram semelhantes nas faixas de pH estudadas. Em geral, verifica-se que as taxas iniciais de remoção do arsênio sem pré-oxidação foram superiores aquelas com pré-oxidação. Finalmente, nota-se claramente na Tabela 16 que mais do que o 99% do arsênio sem pré-oxidação foram removidos nos primeiros 5 minutos, entretanto após os cinco minutos a velocidade torna-se lenta, podendo assumir-se que os reativos foram consumidos totalmente no início da reação. O oposto verifica-se na remoção do arsênio com pré-oxidação.



(s) sem pré-oxidação
(c) com pré-oxidação

Figura 26 Taxa inicial da remoção do arsênio sem e com pré-oxidação em função do pH. Condições experimentais: $Fe(II)/As = 5$, $[As]_0 = 200$ mg/L, oxidação do As com 100% de excesso de H_2O_2 , tempo de 60 minutos de reação para cada processo de oxidação e precipitação.

5.1.2.2.

Efeito do pH na remoção de selênio

5.1.2.2.1.

Remoção de selênio com Fe(II)

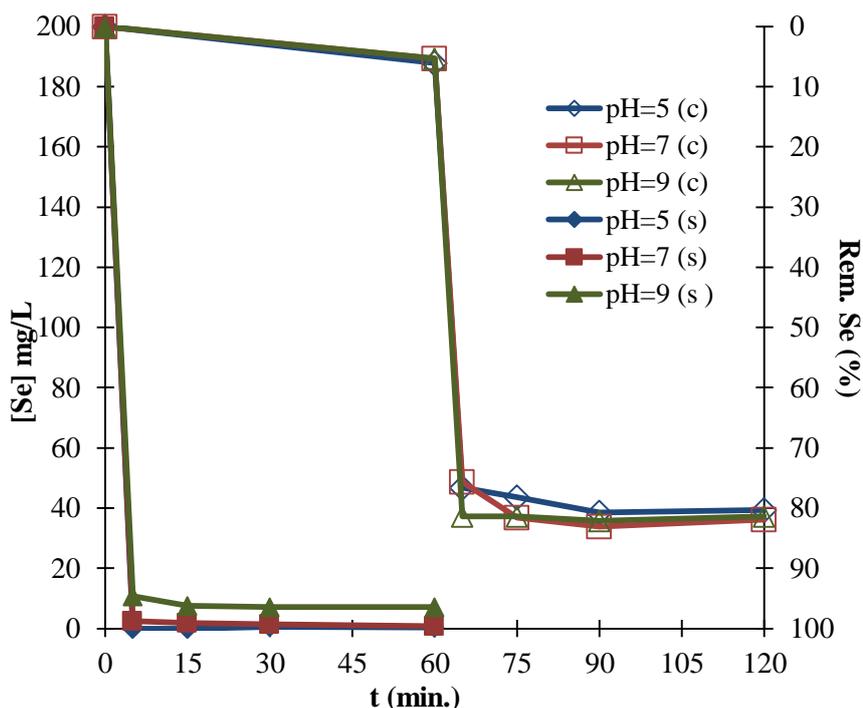
Os resultados do efeito do pH na remoção de selênio, são apresentados na Figura 27 e seus valores na Tabela 20. Pode-se observar que a remoção de selênio sem pré-oxidação, foi melhor a pH ácidos do que a pH alcalinos. Assim, quando o pH aumentou de 5 para 7, a concentração residual do As incrementou-se quase três vezes mais, isto é, de 0,3 mg/L até 0,88 mg/L e quando o pH incrementou-se de 5 para 9, a concentração residual aumentou rapidamente de 0,3 mg/L até 7,06 mg/L. Dessa forma, verifica-se que o selênio sem pré-oxidação a pH 5, atingiu a máxima eficiência de remoção e alcançou concentrações residuais menores do estabelecido

pela resolução CONAMA 430/2011. Resultados similares foram encontrados por Fu *et al.* (2016), eles demonstraram que um aumento adicional do pH conduz a um aumento significativo na concentração final do selênio. Embora, a remoção do selênio fora realizado com ZVI, os resultados confirmam que a precipitação de selênio sem pré-oxidação foi fortemente influenciado pelo pH. Segundo Szlachta e Chubar (2013) e Svecova *et al.* (2011), essa dependência do pH, está diretamente relacionada com a sua especiação.

Na mesma Figura e Tabela, mostram-se os resultados da remoção do selênio com pré-oxidação. Em geral, observa-se que o selênio com pré-oxidação não foi removido de forma eficiente em nenhuma faixa de pH estudada. Segundo o trabalho de Yoon *et al.* (2011), precisa-se de no mínimo de 10 horas para atingir uma eficiência de remoção do Se(VI) maior a 95% e 70% a pH 4 e 10, respectivamente, já que a taxa de remoção inicial é bastante demorada. É interessante observar o comportamento que segue a precipitação do selênio com pré-oxidação, inicialmente a concentração diminui com o tempo até os 30 minutos, após esse tempo, a concentração incrementou-se levemente, este comportamento apresenta-se em todas as faixas de pH estudadas. No trabalho de Fu *et al.* (2016), mostram que a remoção do Se(VI) a pH 5 incrementa-se brevemente nos primeiros 60 minutos de reação, após esse tempo e até os 100 minutos a concentração diminui. Sendo que a pH 7 e 9, a concentração é quase inalterada nos primeiros 60 minutos de reação.

Tabela 20 Valores das concentrações do selênio sem e com pré-oxidação, com Fe(II) a pH 5, 7 e 9.

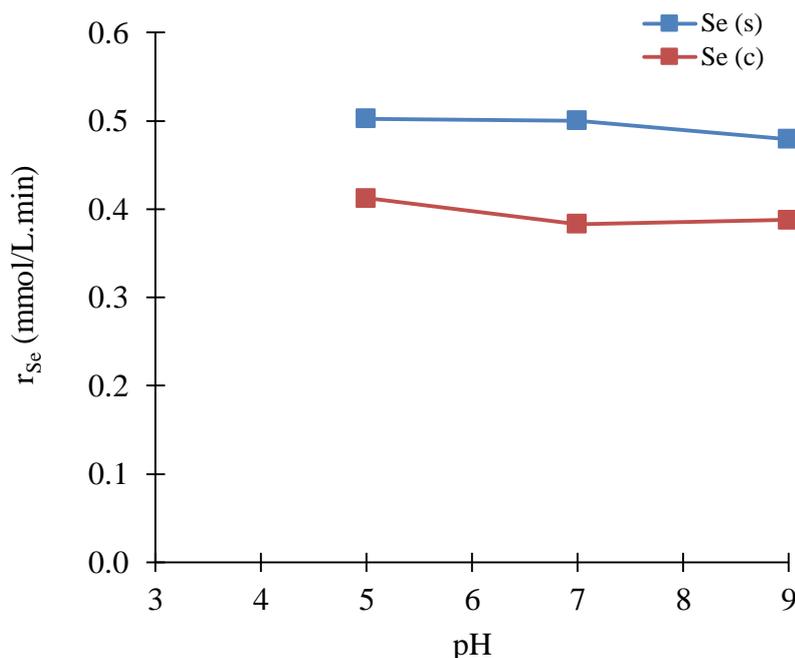
[Se] (mg/L)							
t (min.)	sem pré-oxidação			t (min.)	com pré-oxidação		
	pH=5	pH=7	pH=9		pH=5	pH=7	pH=9
0	200,000	200,00	200,00	0	200,00	200,00	200,00
5	1,63	1,55	10,81	60	189,24	189,35	187,79
15	1,09	1,28	7,53	65	37,22	48,81	46,87
30	0,63	1,04	7,12	75	37,20	36,83	43,52
60	0,32	0,88	7,06	90	35,84	36,05	38,55
				120	36,62	37,12	39,38



(s) sem pré-oxidação
(c) com pré-oxidação

Figura 27 Efeito do pH na remoção do selênio sem e com pré-oxidação, com Fe(II) em função do tempo. Condições experimentais: Fe(II)/Se = 5, $[Se]_0 = 200$ mg/L, oxidação do Se com 100% de excesso de H_2O_2 , tempo de 60 minutos de reação para cada processo de oxidação e precipitação.

Na Figura 28 observa-se, que a taxa de remoção inicial do selênio sem pré-oxidação diminuiu de 0,50 para 0,48 $mmolL^{-1}min^{-1}$ com o aumento do pH de 5 para 9, similarmente, a velocidade inicial de remoção do selênio com pré-oxidação decresceu levemente de 0,41 até 0,39 $mmolL^{-1}min^{-1}$ com o aumento do pH de 5 para 9. No entanto essa variação menor do que 10 % pode ser não significativa e apenas devida a erro experimental. Finalmente, verifica-se que as taxas iniciais de remoção do selênio sem pré-oxidação foram superiores do que com pré-oxidação em todas as faixas de pH estudadas.



(s) sem pré-oxidação
(c) com pré-oxidação

Figura 28 Taxa inicial da remoção do selênio sem e com pré-oxidação em função do pH. Condições experimentais: Fe(II)/Se = 5, [Se]₀ = 200 mg/L, oxidação do Se com 100% de excesso de H₂O₂, tempo de 60 minutos de reação para cada processo de oxidação e precipitação.

5.1.2.2.2.

Remoção de selênio com Fe(III)

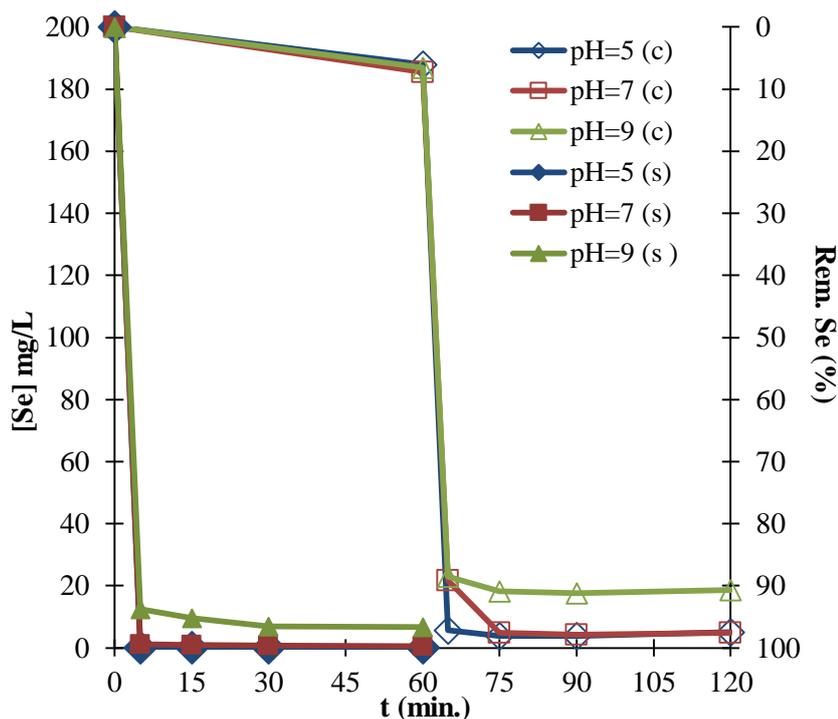
Os resultados da remoção do selênio sem pré-oxidação com Fe(III) são apresentados no lado esquerdo da Figura 29 e Tabela 21. Pode-se observar que a pH 5 foi atingido a máxima eficiência de remoção, obtendo-se 99,95% e uma concentração residual de 0,10 mg/L, esta concentração menor do que a concentração do selênio estipulado na resolução CONAMA 430/2011. Além disso, verificou-se que, com o aumento do pH de 5 para 7 e 9, a concentração residual do selênio incrementou-se fortemente de 0,10 mg/L para 0,60 mg/L e 6,72 mg/L, respectivamente. Os resultados deste estudo são apoiados por Dahlgren (2000), que observou que na faixa de pH entre 3 e 7, a remoção do selênio é superior a 99%, porém, acima de pH 7 a eficiência de remoção apenas atingiu 50%. Zelmanov e Semiat (2013) mostraram que um aumento do pH conduz a um incremento

significativo na concentração do selênio residual, que cresceu de 0,01 mg/L até 1 mg/L, quando o pH foi elevado de 5 até 9, respectivamente.

Nas mesmas Figura e Tabela, observa-se que os resultados obtidos na remoção de selênio com pré-oxidação e com Fe(III) foram semelhantes aos com Fe(II), nas mesmas condições estudadas. Também, verifica-se que as concentrações residuais do selênio com pré-oxidação aumentaram com o incremento do pH. Resultados similares foram encontrados por Yoon *et al.* (2011), que observaram que o Se(VI) foi removido mais eficientemente a pH 4 do que 10, atingindo uma eficiência de remoção de 100% e 70%, respectivamente. Meng *et al.* (2002) reportaram que a remoção do selenocianato aumentou com a redução do pH. Em uma pesquisa mais atual, Zelmanov e Semiat (2013) mostraram que a eficiência de remoção do Se(VI) a pH ácidos foi bem melhor do que a pH alcalinos, mesmo resultado obtido também por Geoffroy e Demopoulos (2011). É importante observar que as concentrações residuais do selênio com pré-oxidação nos 60 minutos de reação aumentou levemente ao invés de diminuir, acredita-se, que esse comportamento deve-se ao fato de que a maioria das espécies de selenato são altamente solúveis e não formam complexos estáveis.

Tabela 21 Valores das concentrações do selênio sem e com pré-oxidação, com Fe(III) a pH 5, 7 e 9.

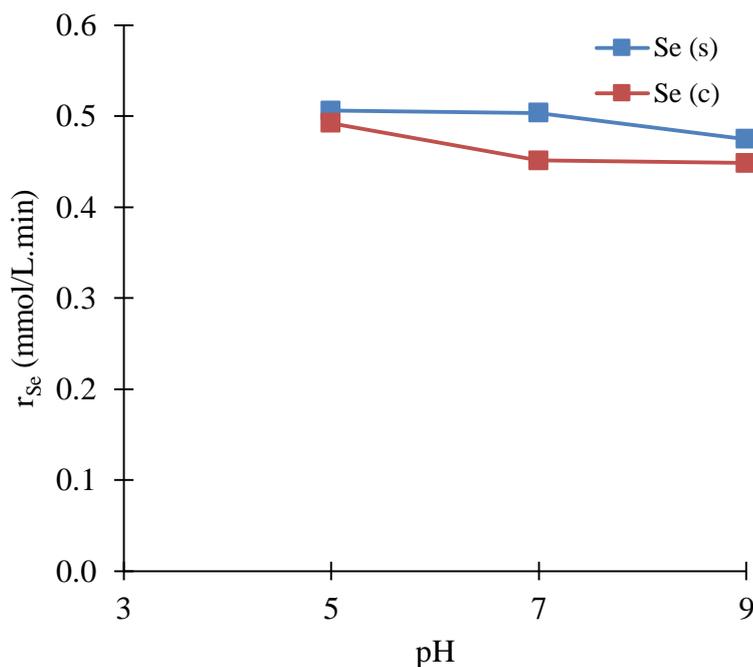
[Se] (mg/L)							
t (min)	Sem pré-oxidação			t (min)	Com pré-oxidação		
	pH=5	pH=7	pH=9		pH=5	pH=7	pH=9
0	200,00	200,00	200,00	0	200,00	200,00	200,00
5	0,19	1,24	12,54	60	187,97	185,42	187,02
15	0,19	0,94	9,58	65	5,61	21,81	22,98
30	0,10	0,79	6,89	75	3,73	4,92	18,17
60	0,10	0,60	6,72	90	3,75	4,33	17,58
				120	4,45	5,62	18,65



(s) sem pré-oxidação
(c) com pré-oxidação

Figura 29 Efeito do pH na remoção do selênio sem e com pré-oxidação, com Fe(III) em função do tempo. Condições experimentais: Fe(III)/Se = 5, $[Se]_0 = 200$ mg/L, oxidação do Se com 100% de excesso de H_2O_2 , tempo de 60 minutos de reação para cada processo de oxidação e precipitação.

Na Figura 30, mostra-se que a taxa de remoção do selênio sem e com pré-oxidação diminuem levemente com o incremento do pH de 5 para 9. Desses resultados, verifica-se que a taxa de remoção inicial do selênio sem pré-oxidação foi ligeiramente superior à com pré-oxidação em todas as faixas de pH estudadas. No entanto essa variação menor do que 10 % pode ser não significativa e apenas devida a erro experimental.



(s) sem pré-oxidação
(c) com pré-oxidação

Figura 30 Taxa inicial da remoção do selênio sem e com pré-oxidação em função do pH. Condições experimentais: $\text{Fe(III)/Se} = 5$, $[\text{Se}]_0 = 200 \text{ mg/L}$, oxidação do Se com 100% de excesso de H_2O_2 , tempo de 60 minutos de reação para cada processo de oxidação e precipitação.

5.1.2.3.

Efeito do pH na remoção de antimônio

5.1.2.3.1.

Remoção de antimônio com Fe(II)

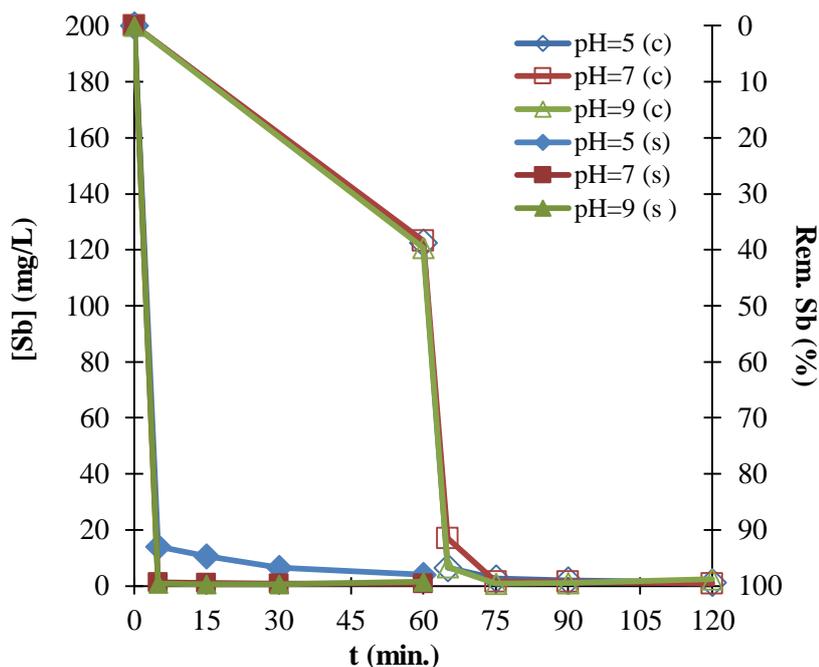
Na Figura 31 e na Tabela 22 mostra-se a influência do pH na precipitação do antimônio sem pré-oxidação com Fe(II). Pode-se observar que, a pH 7, atingiu-se a máxima eficiência de remoção de 99,58% (0,83 mg/L), enquanto a pH 5 e 9 atingiu-se concentrações residuais de 3,98 mg/L e 1,52 mg/L, respectivamente. No entanto, as concentrações residuais atingidas não foram menores do que as estabelecidas pela legislação do Brasil. Segundo Du *et al.* (2014), alcança-se eficiências de remoção do Sb(III) superiores a 97% na faixa de pH entre 5 e 8, porém, a pH maiores do que 9, a eficiência diminui até 94%. Nota-se também que

a precipitação do antimônio sem pré-oxidação a pH 9 segue um comportamento instável, visto que a concentração diminuiu ao longo do tempo até os 30 minutos, após esse tempo, a concentração residual aumentou ao invés de continuar a diminuir. Segundo Ahrlund e Bovin (1974) e Antonovich *et al.* (1977), o Sb(III) é estável apenas em soluções ácidas. Similarmente, Johnson *et al.* (2005) observaram que, acima de pH 8, o antimônio sofre brevemente uma dessorção da superfície de ferro.

As mesmas Figura e Tabela mostram que o antimônio com pré-oxidação foi mais eficientemente removido a pH 7 do que a pH 5 e 9. Dessa forma, a pH 7 atingiu-se a máxima concentração residual de 0,88 mg/L (eficiência de remoção de 99,56%). Além disso, verifica-se que a diminuição do pH de 7 até 5 provocou um aumento da concentração residual de 0,88 mg/L até 1,34 mg/L, respectivamente. Já com o incremento do pH de 7 até 9, a concentração cresceu de 0,88 mg/L até 2,44 mg/L. Cabe ressaltar que a concentração residual atingida aos 15 minutos a pH 9, foi semelhante à concentração final alcançada nos 60 minutos, a pH 5. No entanto, a pH 9 o antimônio com pré-oxidação não é estável, portanto, a concentração tende a aumentar ao longo do tempo ao invés de diminuir.

Tabela 22 Valores das concentrações do antimônio sem e com pré-oxidação, com Fe(II) a pH 5, 7 e 9.

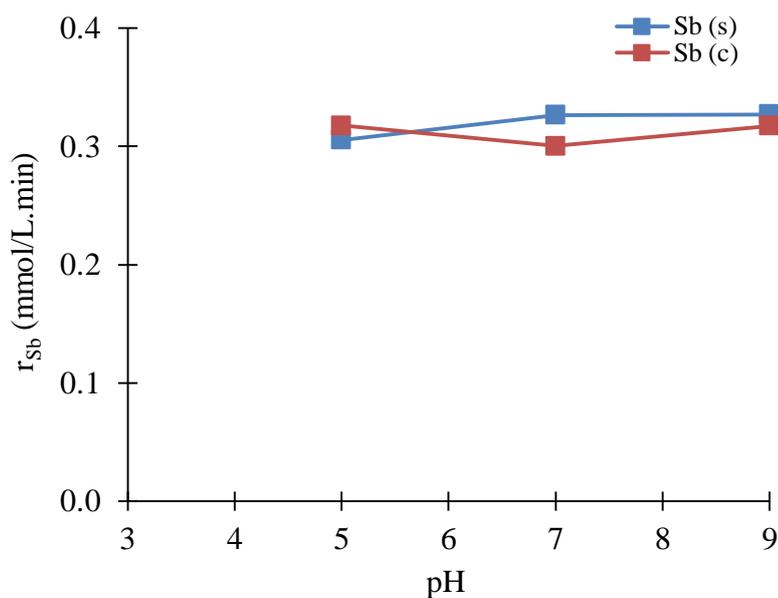
[Sb] (mg/L)							
t (min)	Sem pré-oxidação			t (min)	Com pré-oxidação		
	pH=5	pH=7	pH=9		pH=5	pH=7	pH=9
0	200,000	200,00	200,00	0	200,00	200,00	200,00
5	14,06	1,25	0,76	60	122,66	123,26	120,83
15	10,64	0,99	0,63	65	6,62	17,07	6,80
30	6,53	0,91	0,52	75	2,61	1,60	0,88
60	3,98	0,83	1,52	90	1,99	1,49	1,16
				120	1,34	0,88	2,44



(s) sem pré-oxidação
(c) com pré-oxidação

Figura 31 Efeito do pH na remoção do antimônio sem e com pré-oxidação, com Fe(II) em função do tempo. Condições experimentais: Fe(II)/Sb = 5, $[Sb]_0 = 200$ mg/L, oxidação do Sb com 100% de excesso de H_2O_2 , tempo de 60 minutos de reação para cada processo de oxidação e precipitação

Na Figura 32, observa-se que a taxa de remoção inicial do antimônio sem pré-oxidação aumentou levemente de $0,30$ até $0,33 \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ com o aumento do pH de 5 para 9. Similarmente, a velocidade inicial de remoção do antimônio com pré-oxidação diminuiu levemente de $0,32$ até $0,30 \text{ mmol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ com o aumento do pH de 5 para 7. No entanto, com o aumento do pH de 7 para 9 incrementou-se a velocidade. De forma geral, verifica-se que as taxas iniciais de remoção do antimônio sem pré-oxidação a pH 7 e 9 foram superiores do que com pré-oxidação, enquanto a pH 5, a velocidade inicial de precipitação do antimônio sem e com pré-oxidação foram semelhantes. No entanto essa variação menor do que 10% pode ser não significativa e apenas devida a erro experimental.



(s) sem pré-oxidação
(c) com pré-oxidação

Figura 32 Taxa inicial da remoção do antimônio sem e com pré-oxidação em função do pH. Condições experimentais: Fe(II)/Sb = 5, $[Sb]_0 = 200$ mg/L, oxidação do Sb com 100% de excesso de H_2O_2 , tempo de 60 minutos de reação para cada processo de oxidação e precipitação.

5.1.2.3.2.

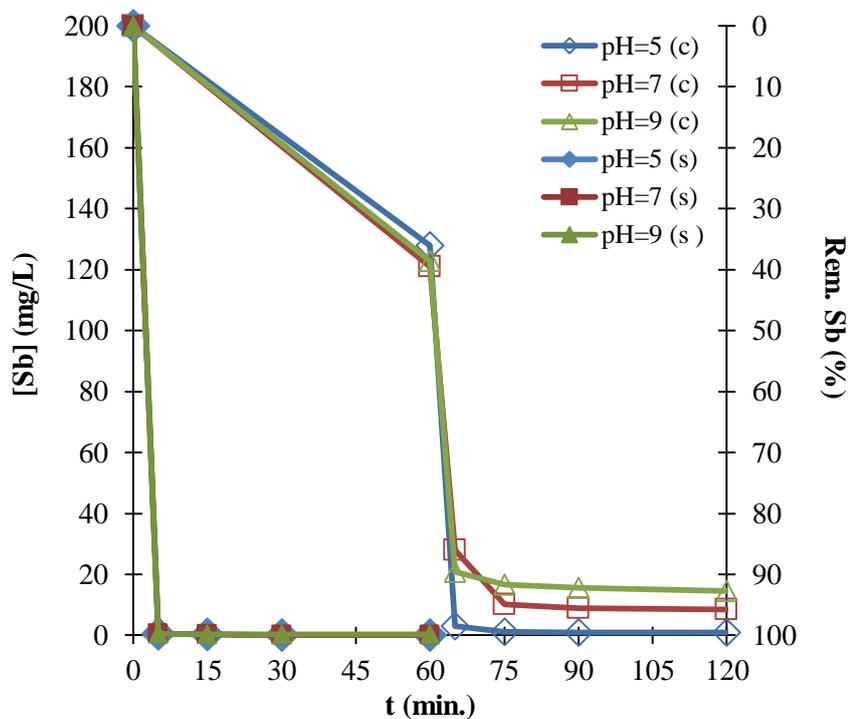
Remoção de antimônio com Fe(III)

A Figura 33 e a Tabela 23 mostram que a concentração residual do antimônio sem pré-oxidação aumentou levemente de 0,14 mg/L até 0,25 mg/L com o incremento do pH de 5 para 9. No entanto, o incremento do pH de 5 para 7 não influenciou na eficiência de remoção do antimônio sem pré-oxidação, visto que, em ambos pH, foram atingidas semelhantes concentrações residuais. Os resultados mostram que o antimônio sem pré-oxidação foi removido eficientemente em todas as faixas de pH estudadas, porém não foram atingidas concentrações menores do que as indicadas na legislação do Brasil. Segundo Gua, Wu e He (2009), o ponto ótimo para remover Sb(III) é o pH 4, uma vez que, resultou altamente eficiente, entretanto, eficiências maiores que 80% foram obtidas na faixa de pH entre 4 e 10. Nas mesmas Figura e Tabela, observa-se que com o aumento do pH diminuiu fortemente a eficiência de remoção do antimônio com pré-oxidação. Assim, quando o pH foi elevado de 5 para 7 e 9 as concentrações residuais aumentaram significativamente de 0,93 mg/L para 8,40 mg/L e 14,53 mg/L, respectivamente.

Resultado similar foi encontrado por Kang *et al.* (2003), que demonstraram que a medida que o pH incrementou de 5 a 10, reduzindo a eficiência de remoção do Sb(V).

Tabela 23 Valores das concentrações do antimônio sem e com pré-oxidação, com Fe(III) a pH 5, 7 e 9.

[Sb] (mg/L)							
t (min)	sem pré-oxidação			t (min)	com pré-oxidação		
	pH=5	pH=7	pH=9		pH=5	pH=7	pH=9
0	200,00	200,00	200,00	0	200,00	200,00	200,00
5	0,58	0,49	0,59	60	127,93	121,02	122,88
15	0,35	0,39	0,39	65	3,02	27,93	20,80
30	0,18	0,19	0,27	75	1,24	10,09	16,65
60	0,14	0,14	0,25	90	0,93	8,80	15,68
				120	0,93	8,40	14,53

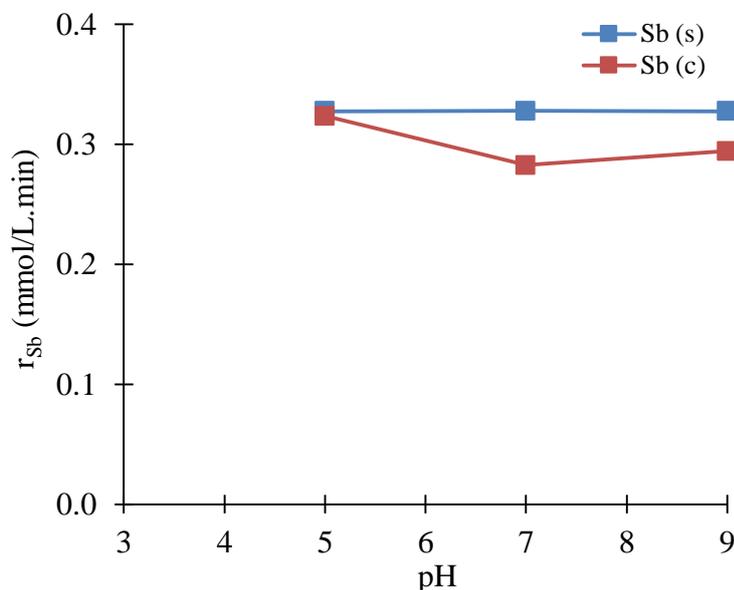


(s) sem pré-oxidação
(c) com pré-oxidação

Figura 33 Efeito do pH na remoção do antimônio sem e com pré-oxidação, com Fe(III) em função do tempo. Condições experimentais: Fe(III)/Sb = 5, $[Sb]_0 = 200$ mg/L, oxidação do Sb com 100% de excesso de H_2O_2 , tempo de 60 minutos de reação para cada processo de oxidação e precipitação.

Na Figura 34, observa-se que as taxas de remoção inicial do antimônio sem pré-oxidação foram semelhantes em todos os pH estudados. No entanto, a taxa de

remoção do antimônio com pré-oxidação diminuiu de 0,32 para 0,28 $\text{mmol L}^{-1} \text{min}^{-1}$ com o aumento do pH de 5 para 7, o oposto ocorreu quando o pH aumentou de 7 para 9. No entanto essa variação menor do que 10 % pode ser não significativa e apenas devida a erro experimental.



(s) sem pré-oxidação
(c) com pré-oxidação

Figura 34 Taxa inicial da remoção do antimônio sem e com pré-oxidação em função do pH. Condições experimentais: $\text{Fe(III)/Sb} = 5$, $[\text{Sb}]_0 = 200 \text{ mg/L}$, oxidação do Sb com 100% de excesso de H_2O_2 , tempo de 60 minutos de reação para cada processo de oxidação e precipitação.

5.1.2.4.

Efeito do pH na remoção de bismuto

5.1.2.4.1.

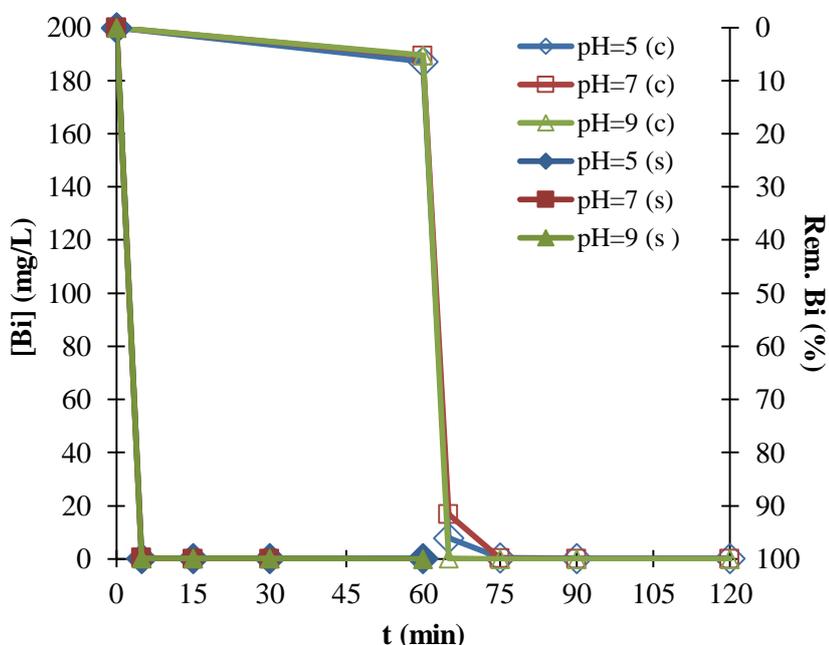
Remoção de bismuto com Fe(II)

A influência do pH na remoção de bismuto sem e com pré-oxidação com Fe(II), estão representadas na Figura 35 e seus valores na Tabela 24. Observa-se que, em todas as faixas de pH estudadas, foram atingidas eficiências de remoção de bismuto sem e com pré-oxidação superiores a 99,98%, porém, a máxima concentração final com valor de 0,01 mg/L foi atingida a pH 7. Também, verifica-se que com o aumento do pH de 5 até 9 diminui a concentração residual de 0,18 mg/L até 0,03 mg/L. Finalmente, conclui-se que o bismuto sem e com pré-oxidação pode ser eficientemente removido em condições ácidas e alcalinas.

Tabela 24 Valores das concentrações do bismuto sem e com pré-oxidação, com Fe(II) a pH 5, 7 e 9.

[Bi] (mg/L)							
t (min)	sem pré-oxidação			t (min)	com pré-oxidação		
	pH=5	pH=7	pH=9		pH=5	pH=7	pH=9
0	200,00	200,00	200,00	0	200,00	200,00	200,00
5	0,25	0,07	0,09	60	187,13	189,33	189,57
15	0,20	0,06	0,09	65	7,81	16,82	0,26
30	0,19	0,03	0,07	75	0,42	0,12	0,05
60	0,18	0,01	0,03	90	0,22	0,03	0,05
				120	0,09	0,02	0,04

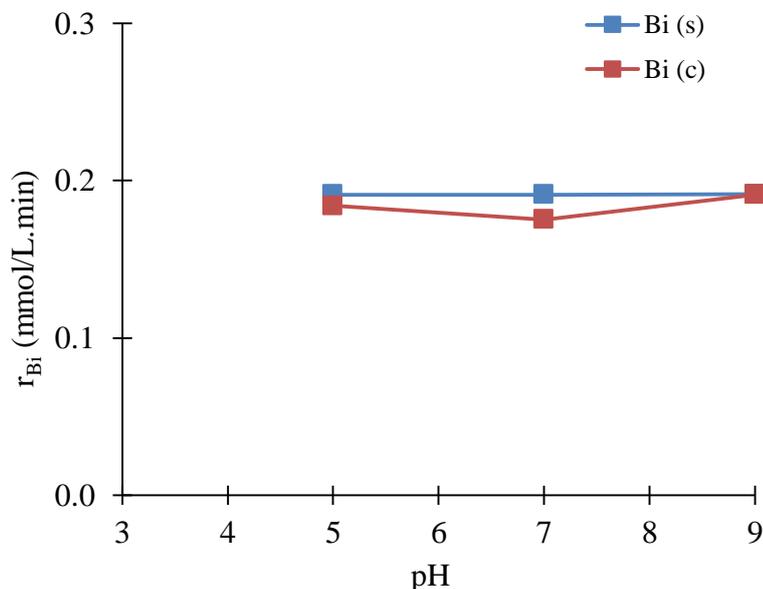
Na Figura 36, observa-se que as taxas de remoção inicial do bismuto sem pré-oxidação foram semelhantes em todos os pH estudados. Porém, a taxa de remoção do bismuto com pré-oxidação diminuiu levemente de 0,18 para 0,17 mmol L⁻¹ min⁻¹ com o incremento do pH de 5 para 7 e, quando o pH aumentou de 7 para 9, a velocidade inicial cresceu de 0,17 até 0,19 mmol L⁻¹ min⁻¹. No entanto essa variação menor do que 10 % pode ser não significativa e apenas devida a erro experimental. Finalmente, verifica-se que as taxas iniciais de remoção do bismuto sem pré-oxidação foram superiores às com pré-oxidação.



(s) sem pré-oxidação
(c) com pré-oxidação

Figura 35 Efeito do pH na remoção do bismuto sem e com pré-oxidação, com Fe(II) em função do tempo. Condições experimentais: Fe(II)/Bi = 5, [Bi]₀ = 200

mg/L, oxidação do Bi com 100% de excesso de H_2O_2 , tempo de 60 minutos de reação para cada processo de oxidação e precipitação.



(s) sem pré-oxidação
(c) com pré-oxidação

Figura 36 Taxa inicial da remoção do bismuto sem e com pré-oxidação em função do pH. Condições experimentais: $\text{Fe(II)/Bi} = 5$, $[\text{Bi}]_0 = 200 \text{ mg/L}$, oxidação do Bi com 100% de excesso de H_2O_2 , tempo de 60 minutos de reação para cada processo de oxidação e precipitação.

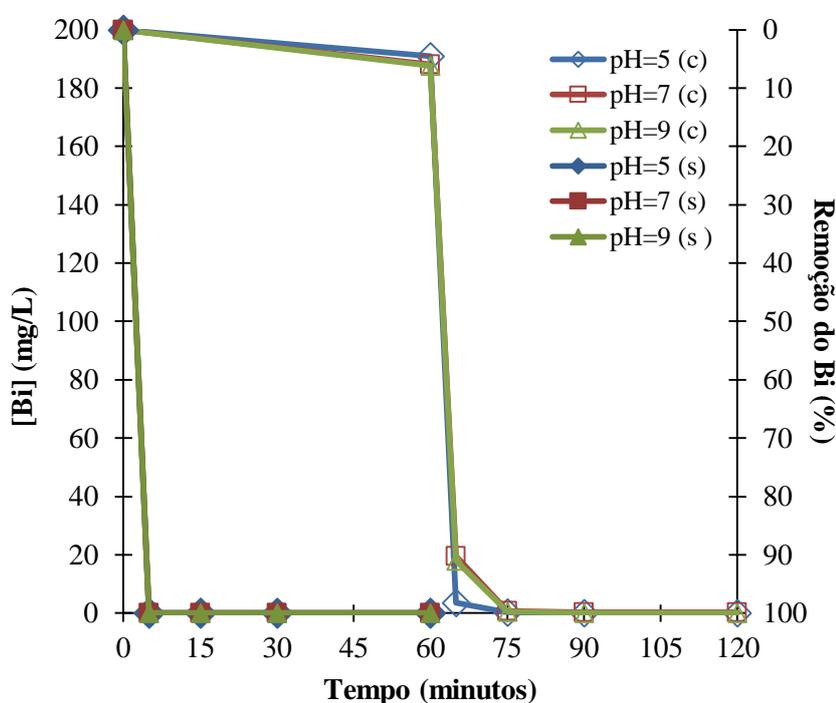
5.1.2.4.2.

Remoção de bismuto com Fe(III)

Na Figura 37 e na Tabela 25, são apresentados os resultados da remoção do Bi sem e com pré-oxidação, com Fe(III). Verifica-se que, em todas as faixas de pH estudadas, foram atingidas eficiências de remoção do bismuto sem e com pré-oxidação superiores a 99,99% e concentrações residuais menores do que 0,05 mg/L, com exceção do bismuto com pré-oxidação a pH 7. Cabe mencionar que no Brasil não existe uma resolução que estabelece como limite máximo a descarga de efluente ou lançamento de águas que contenham bismuto. Segundo Chen *et al.* (2012), a eficiência de precipitação do bismuto é inferior a 5% quando o pH é menor que 1 e aumenta rapidamente até 99% com o incremento do pH até 5. Pelo exposto, concluiu-se que o bismuto sem e com pré-oxidação pode ser removido bem eficientemente em todas as faixas de pH estudadas.

Tabela 25 Valores das concentrações do bismuto sem e com pré-oxidação, com Fe(III) a pH 5, 7 e 9.

[Bi] (mg/L)							
t (min)	sem pré-oxidação			t (min)	com pré-oxidação		
	pH=5	pH=7	pH=9		pH=5	pH=7	pH=9
0	200,00	200,00	200,00	0	200,00	200,00	200,00
5	0,08	0,03	0,09	60	191,02	188,11	187,67
15	0,08	0,02	0,09	65	3,62	19,53	18,13
30	0,04	0,02	0,05	75	0,22	0,67	0,46
60	0,04	0,02	0,05	90	0,05	0,40	0,05
				120	0,05	0,23	0,05



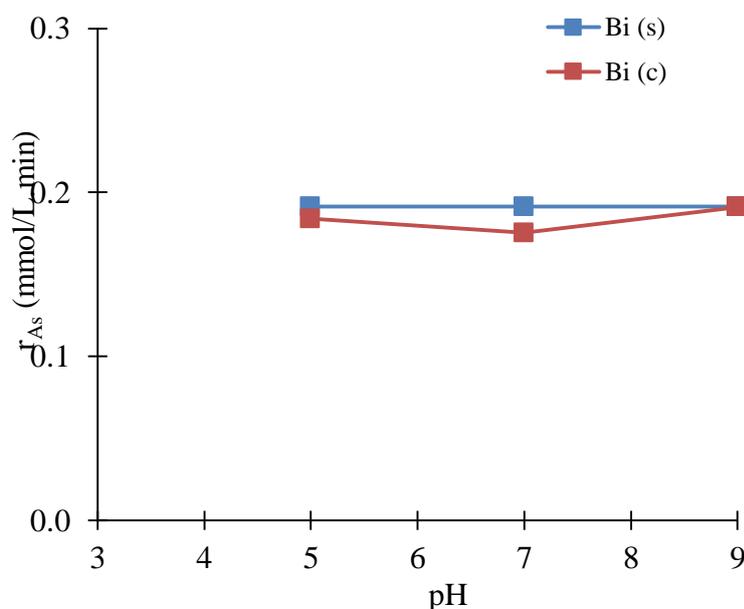
(s) sem pré-oxidação

(c) com pré-oxidação

Figura 37 Efeito do pH na remoção do bismuto sem e com pré-oxidação, com Fe(III) em função do tempo. Condições experimentais: Fe(III)/Bi = 5, $[Bi]_0 = 200$ mg/L, oxidação do Bi com 100% de excesso de H_2O_2 , tempo de 60 minutos de reação para cada processo de oxidação e precipitação.

Na Figura 38, observa-se que as taxas de remoção inicial do bismuto sem pré-oxidação foram semelhantes em todos os pH estudados. Porém, a taxa de remoção do bismuto com pré-oxidação diminuiu sutilmente de 0,183 para 0,175 $mmol L^{-1} min^{-1}$ com o incremento do pH de 5 para 7 e, quando o pH aumentou de

7 para 9, a velocidade inicial cresceu de 0,175 até 0,19 $\text{mmol L}^{-1} \text{min}^{-1}$. No entanto essa variação menor do que 10 % pode ser não significativa e apenas devida a erro experimental. Finalmente, verifica-se que as taxas iniciais de remoção do bismuto sem pré-oxidação foram melhores do que com pré-oxidação, desse modo, concentrações residuais menores a 0,08 mg/L do bismuto sem pré-oxidação foram atingidas em apenas 5 minutos de reação.



(s) sem pré-oxidação
(c) com pré-oxidação

Figura 38 Taxa inicial da remoção do bismuto sem e com pré-oxidação em função do pH. Condições experimentais: $\text{Fe(III)/Bi} = 5$, $[\text{Bi}]_0 = 200 \text{ mg/L}$, oxidação do Bi com 100% de excesso de H_2O_2 , tempo de 60 minutos de reação para cada processo de oxidação e precipitação.

5.1.2.5.

Efeito do pH na remoção simultânea de arsênio, selênio, antimônio e bismuto

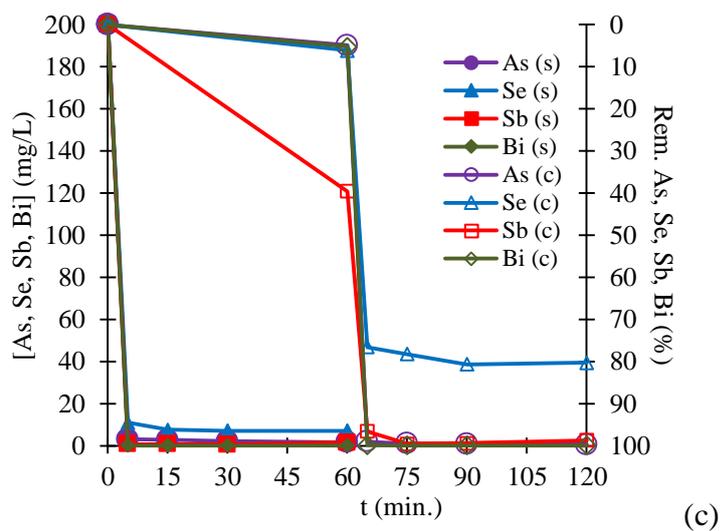
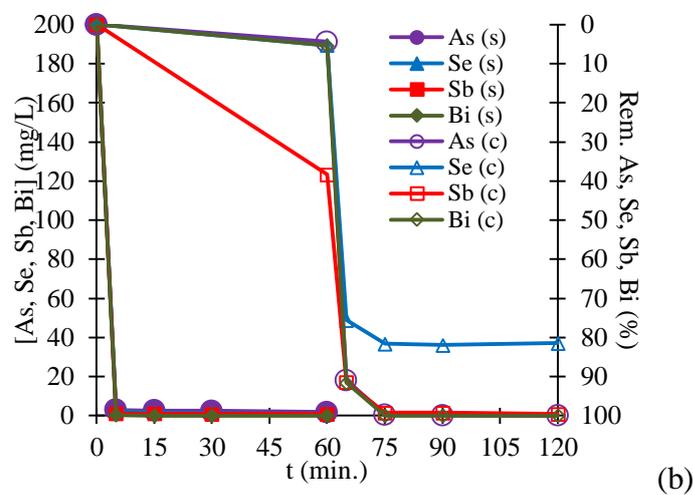
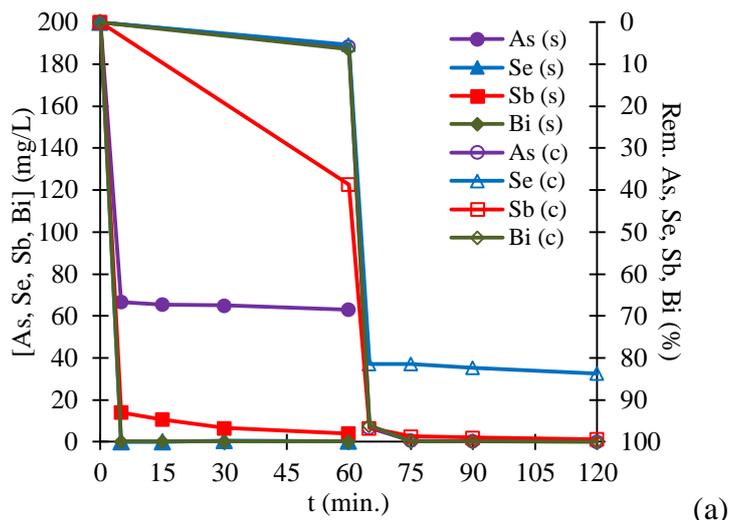
Nos itens anteriores foi avaliado o efeito do pH e da pré-oxidação na eficiência de remoção de arsênio, selênio, antimônio y bismuto separadamente. Nesta etapa serão apresentados e avaliados os resultados da influência do pH na eficiência de remoção desses oxianions simultaneamente. Cabe ressaltar que na literatura, não encontram-se trabalhos da remoção de As, Se, Sb e Bi misturados em solução.

5.1.2.5.1.

Remoção simultânea de arsênio, selênio, antimônio e bismuto com Fe(II)

O pH do efluente é um dos principais fatores para a precipitação de compostos a partir de soluções aquosas (Nishimura e Umetsu, 2001). A Figura 39 (a, b, c) e as Tabelas 26, 27 e 28 apresentam os resultados da remoção do arsênio, selênio, antimônio e bismuto contidos no mesmo efluente com e sem pré-oxidação. Pode-se observar que o As, Se, Sb e Bi misturados sem pré-oxidação, foram eficientemente removidos a pH 7, atingindo-se uma eficiência de remoção maior do que 99%. Apesar de ter atingido essa eficiência, não foram alcançados concentrações inferiores às estabelecidas na resolução CONAMA 430/201. Nota-se também que, a pH ácidos, as concentrações residuais de As e Sb incrementaram-se fortemente e, a pH alcalinos, a concentração residual do Se aumentou. Segundo Twidwell, Hohn e Robins (2005), As(III) é melhor removido a pH básico do que a pH ácido e Se(III) é mais eficientemente removido a pH ácidos.

Da mesma forma, os resultados da remoção simultaneamente de As, Se, Sb e Bi com pré-oxidação são apresentados no lado direito das mesmas Figuras e Tabelas. Pode-se observar que o As, Se, Sb e Bi misturados podem ser removidos eficientemente a pH 5, 7 e 9 (à exceção do Se que foi fracamente removido), atingindo eficiências de remoção maiores do que 99,7 %. Além disso, verifica-se que com o aumento do pH de 7 para 9, incrementou-se as concentrações residuais do As, Se, Sb e Bi e quando o pH diminuiu de 7 até 5, as concentrações finais do As, Sb e Bi aumentaram levemente, enquanto a concentração residual do Se diminuiu.



(s) sem pré-oxidação
(c) com pré-oxidação

Figura 39 Efeito do pH na remoção do arsênio, selênio, antimônio e bismuto sem e com pré-oxidação, com Fe(II) em função do tempo. (a) pH 5, (b) pH 7, (c) pH 9.

Condições experimentais: Fe(II)/A, Se, Sb, Bi = 5, [As]₀, [Se]₀, [Sb]₀, [Bi]₀ = 200 mg/L, oxidação do As, Se, Sb e Bi com 100% de excesso de H₂O₂, tempo de 60 minutos de reação para cada processo de oxidação e precipitação.

Tabela 26 Valores das concentrações do arsênio, selênio, antimônio e bismuto sem e com pré-oxidação, com Fe(II) a pH 5.

Tempo (min)	pH=5								
	Sem pré-oxidação				Com pré-oxidação				
	Se	Sb	Bi	As	Tempo (min)	Se	Sb	Bi	As
0	200,00	200,00	200,000	200,000	0	200	200,00	200,00	200,00
5	1,63	14,06	0,25	66,75	60	189,24	122,66	187,13	188,51
15	1,09	10,64	0,20	65,42	65	37,22	6,62	7,81	6,75
30	0,63	6,53	0,19	64,95	75	37,2	2,61	0,42	0,69
60	0,32	3,98	0,18	63,08	90	35,4	1,99	0,22	0,33
					120	32,66	1,34	0,09	0,13
Eficiência	99,84	98,01	99,91	68,46	Eficiência	83,67	99,33	99,95	99,93

Tabela 27 Valores das concentrações do arsênio, selênio, antimônio e bismuto sem e com pré-oxidação, com Fe(II) a pH 7.

Tempo (min)	pH=7								
	Sem pré-oxidação				Com pré-oxidação				
	Se	Sb	Bi	As	Tempo (min)	Se	Sb	Bi	As
0	200,00	200,00	200,00	200,00	0	200	200,00	200,00	200,00
5	2,55	1,25	0,37	2,95	60	189,35	123,26	189,33	191,26
15	1,76	0,99	0,06	2,67	65	48,81	17,07	16,82	18,17
30	1,35	0,91	0,03	2,46	75	36,83	1,60	0,12	0,57
60	0,87	0,83	0,01	1,88	90	36,05	1,49	0,03	0,26
					120	37,12	0,88	0,02	0,04
Eficiência	99,56	99,58	99,99	99,06	Eficiência	81,44	99,56	99,99	99,98

Tabela 28 Valores das concentrações do arsênio, selênio, antimônio e bismuto sem e com pré-oxidação, com Fe(II) a pH 9.

Tempo (min)	pH=9								
	Sem pré-oxidação				Com pré-oxidação				
	Se	Sb	Bi	As	Tempo (min)	Se	Sb	Bi	As
0	200,00	200,00	200,00	200,00	0	200	200,00	200,00	200,00
5	10,81	0,76	0,09	3,01	60	187,79	120,83	189,57	190,25
15	7,53	0,63	0,09	2,74	65	46,87	6,80	0,26	1,90
30	7,12	0,52	0,07	2,02	75	43,52	0,88	0,05	0,96
60	7,06	1,52	0,03	1,54	90	38,55	1,16	0,05	0,79
					120	39,38	2,44	0,04	0,48
Eficiência	96,47	99,24	99,99	99,23	Eficiência	80,31	98,78	99,98	99,76

Nas Figuras 40 (a, b) mostram-se um resumo das eficiências de remoção do arsênio, selênio, antimônio e bismuto simultaneamente, sem e com pré-oxidação, em função do pH. Pode-se observar na Figura 40a que, a pH 7, As, Se, Sb e Bi misturados sem pré-oxidação foram melhor eficientemente removidos do que a pH 5 e 9. Além disso, nota-se que, com o aumento do pH de 7 para 9, a eficiência de remoção do Se diminuiu em 3% e, com a diminuição do pH de 7 para 5, a eficiência do As reduziu-se significativamente de 99% até 68%. Esses resultados mostram que o arsênio segue um comportamento oposto ao selênio, isto é, o arsênio sem pré-oxidação pode ser removido eficientemente a pH alcalinos e selênio sem pré-oxidação pode ser removido eficientemente em pH ácidos. Esses valores foram relativamente parecidos com os valores encontrados no trabalho de Yoon *et al.* (2011) e Fu *et al.* (2016).

A Figura 40b mostra que As, Sb e Bi misturados com pré-oxidação podem ser removidos eficientemente em todas as faixas de pH. No entanto, as máximas eficiências de remoção (99,7%) foram atingidas a pH 7. Constata-se também que o selênio com pré-oxidação foi fracamente removido em todos os pH estudados e a eficiência diminuiu com o incremento do pH.

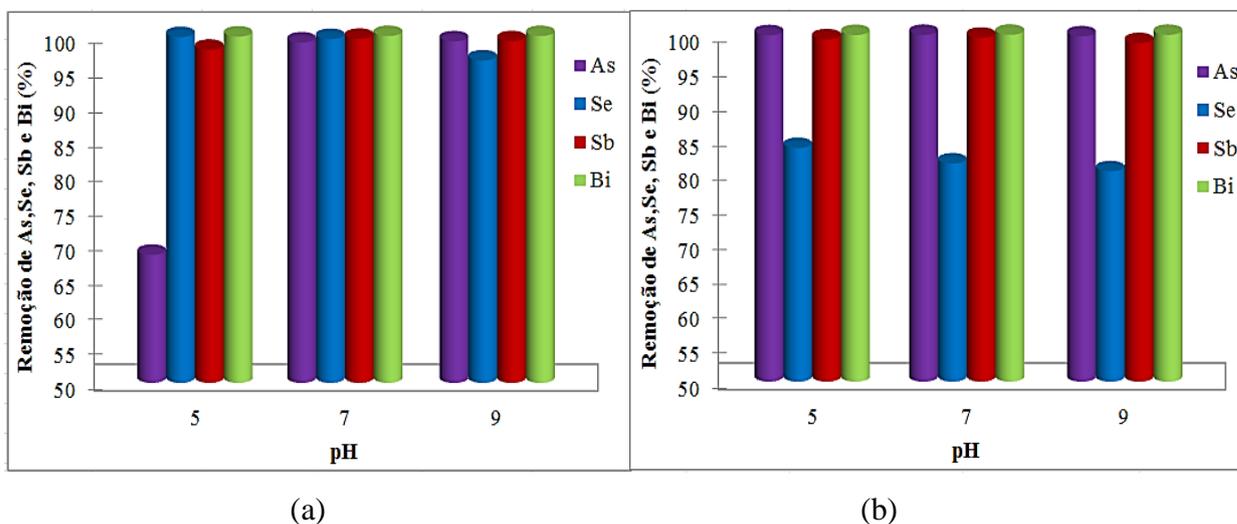


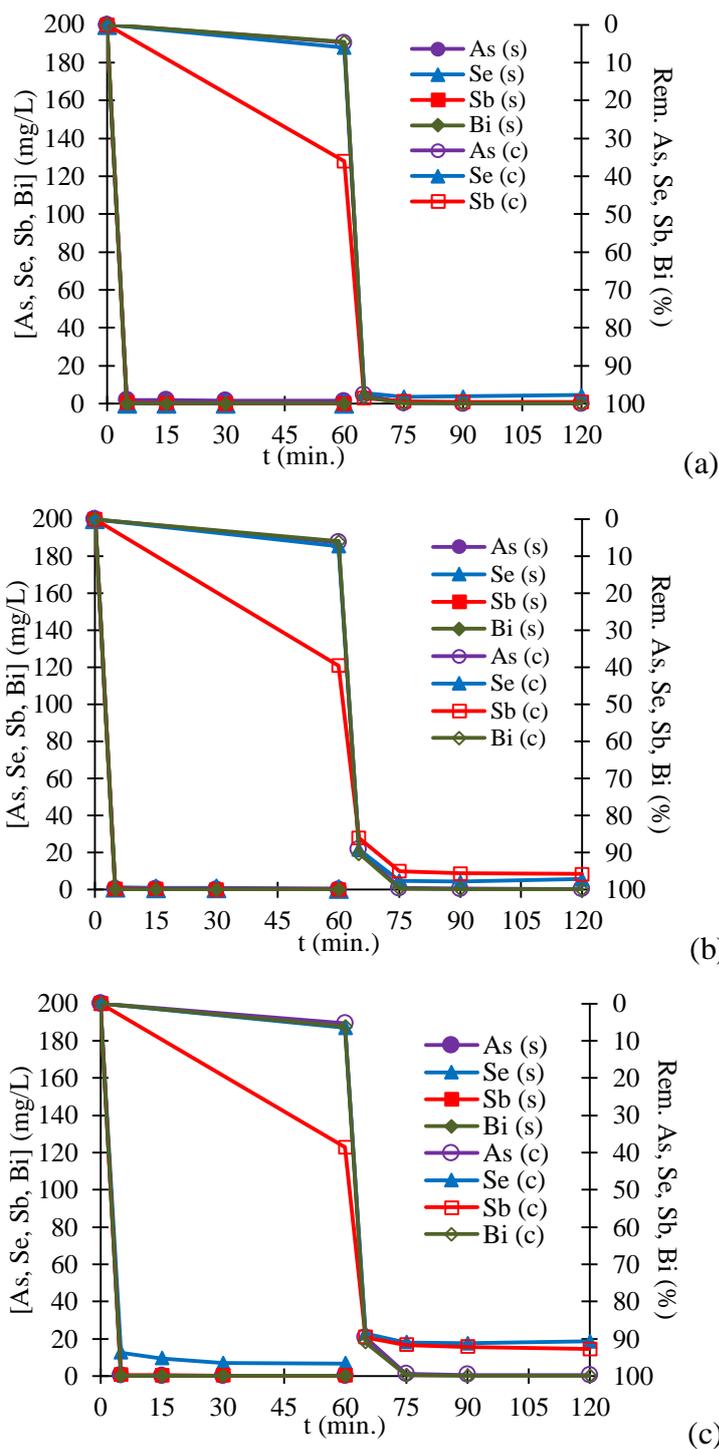
Figura 40 Eficiência de remoção do arsênio, selênio, antimônio e bismuto com Fe(II) em função do pH. (a) sem pré-oxidação, (b) com pré-oxidação. Condições experimentais: Fe(II)/A, Se, Sb, Bi = 5, $[As]_0$, $[Se]_0$, $[Sb]_0$, $[Bi]_0$ = 200 mg/L, oxidação do As, Se, Sb e Bi com 100% de excesso de H_2O_2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

5.1.2.5.2.

Remoção simultânea de arsênio, selênio, antimônio e bismuto com Fe(III)

Nesta etapa avalia-se a influência do pH na remoção simultânea do arsênio, selênio, antimônio e bismuto sem e com pré-oxidação com Fe(III). Pode-se observar na Figura 41 (a, b e c) e nas Tabelas 29, 30, e 31 que a remoção simultânea do As, Se, Sb e Bi sem pré-oxidação foi bem melhor a pH 5 e 7 do que a pH 9. Embora os resultados obtidos a pH 5 e 7 não difiram estatisticamente, em termos de legislação, somente podem ser considerados adequados aqueles que cumpram com a resolução CONAMA 430/2011, que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes. Assim, a pH 7 as concentrações do As, Se, Sb e Bi foram menores que 0,22 mg/L, 0,60 mg/L, 0,14 mg/L e 0,02 mg/L, respectivamente, valores que enquadram-se na legislação brasileira. Nota-se também que, com o aumento do pH de 7 até 9, a concentração residual de Se aumentou significativamente de 0,10 mg/L até 6,72 mg/L, a do Sb aumentou em quase o dobro e a do As diminuiu de 0,22 mg/L até 0,05 mg/L. Já quando o pH reduziu-se de 7 para 5 a concentração residual do As aumentou significativamente e, como era de se esperar, a concentração do selênio diminuiu, ao mesmo tempo a concentração do Bi e Sb não foram influenciadas pelo pH, pois atingiram semelhantes concentrações.

No lado direito das mesmas Figuras e Tabelas, mostram-se o efeito do pH nas eficiências de remoção simultânea do arsênio, selênio, antimônio e bismuto com pré-oxidação. Observa-se que esses elementos em condições oxidantes foram mais eficazmente removidos a pH 5 do que a pH 7 e 9. Em geral, nota-se, que com o aumento do pH de 5 para 9, as concentrações residuais do As, Se e Sb com pré-oxidação aumentaram significativamente de 0,05 mg/L até 0,36 mg/L, de 4,45 mg/L para 18,65 mg/L e de 0,93 mg/L para 14,53 mg/L, respectivamente, enquanto a concentração do bismuto aumentou sutilmente. Acredita-se que o aumento da concentração do selênio com pré-oxidação deve-se a que o selenato com $p_{Ka1}=1.8$ é apenas estável em pH ácidos. Semelhante dependência do pH na remoção de arsênio, foi relatado por Twidwell *et al.* (2005), que demonstram que o As(V) é bem melhor removido a pH ácidos, sendo que o pH próximo a 3 é dado como o ponto ótimo. Já Gua, Wu e He (2009) comprovaram que a eficiência de remoção do Sb(V) diminuiu fortemente quando o pH aumentou de 5 até 8.



(s) sem pré-oxidação

(c) com pré-oxidação

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

Tabela 29 Valores das concentrações do arsênio, selênio, antimônio e bismuto sem e com pré-oxidação, com Fe(III) a pH 5.

Tempo (min)	pH=5								
	Sem pré-oxidação				Com pré-oxidação				
	Se	Sb	Bi	As	Tempo (min)	Se	Sb	Bi	As
0	200,00	200,00	200,00	200,00	0	200,00	200,00	200,00	200,00
5	0,19	0,58	0,08	1,99	60	187,97	127,93	191,02	190,49
15	0,19	0,35	0,08	2,00	65	5,61	3,02	3,62	4,70
30	0,10	0,18	0,04	1,67	75	3,73	1,24	0,22	0,38
60	0,10	0,14	0,04	1,52	90	3,75	0,93	0,05	0,08
					120	4,45	0,93	0,05	0,05
Eficiência	99,95	99,93	99,99	99,24	Eficiência	97,78	99,53	99,99	99,99

Tabela 30 Valores das concentrações do arsênio, selênio, antimônio e bismuto sem e com pré-oxidação, com Fe(III) a pH 7.

Tempo (min)	pH=7								
	Sem pré-oxidação				Com pré-oxidação				
	Se	Sb	Bi	As	Tempo (min)	Se	Sb	Bi	As
0	200,00	200,00	200,00	200,00	0	200,00	200,00	200,00	200,00
5	1,24	0,49	0,03	0,46	60	185,42	121,02	188,11	187,49
15	0,94	0,39	0,02	0,34	65	21,81	27,93	19,53	21,89
30	0,79	0,19	0,02	0,22	75	4,92	10,09	0,67	0,94
60	0,60	0,14	0,02	0,22	90	4,33	8,80	0,40	0,49
					120	5,62	8,40	0,23	0,32
Eficiência	99,70	99,93	99,99	99,98	Eficiência	97,19	95,80	99,89	99,84

Tabela 31 Valores das concentrações do arsênio, selênio, antimônio e bismuto sem e com pré-oxidação, com Fe(III) a pH 9.

Tempo (min)	pH=9								
	Sem pré-oxidação				Com pré-oxidação				
	Se	Sb	Bi	As	Tempo (min)	Se	Sb	Bi	As
0	200,00	200,00	200,00	200,00	0	200,00	200,00	200,00	200,00
5	12,54	0,59	0,09	0,19	60	187,02	122,88	187,67	189,45
15	9,58	0,39	0,09	0,09	65	22,98	20,80	18,13	20,64
30	6,89	0,27	0,05	0,05	75	18,17	16,65	0,46	1,17
60	6,72	0,25	0,05	0,05	90	17,58	15,68	0,05	0,67
					120	18,65	14,53	0,05	0,36
Eficiência	96,64	99,87	99,99	99,99	Eficiência	90,68	92,74	99,99	99,82

Na Figura 42 (a, b) mostra-se um extrato da remoção simultânea do arsênio, selênio, antimônio e bismuto sem e com pré-oxidação, com Fe(III). Pode-se

observar na Figura 42a que, a pH 5 e 7, As, Se, Sb e Bi misturados sem pré-oxidação foram mais eficientemente removidos do que a pH 9, atingindo eficiências superiores a 99%. A Figura 42b mostra que As, Se, Sb e Bi misturados com pré-oxidação podem ser removidos eficientemente a pH 5. No entanto, constata-se que o selênio com pré-oxidação foi fracamente removido em todos os pH estudados e a eficiência de remoção de este, diminui com aumento do pH. Similarmente, observa-se que a eficiência de remoção do antimônio com pré-oxidação reduziu-se significativamente com o incremento do pH.

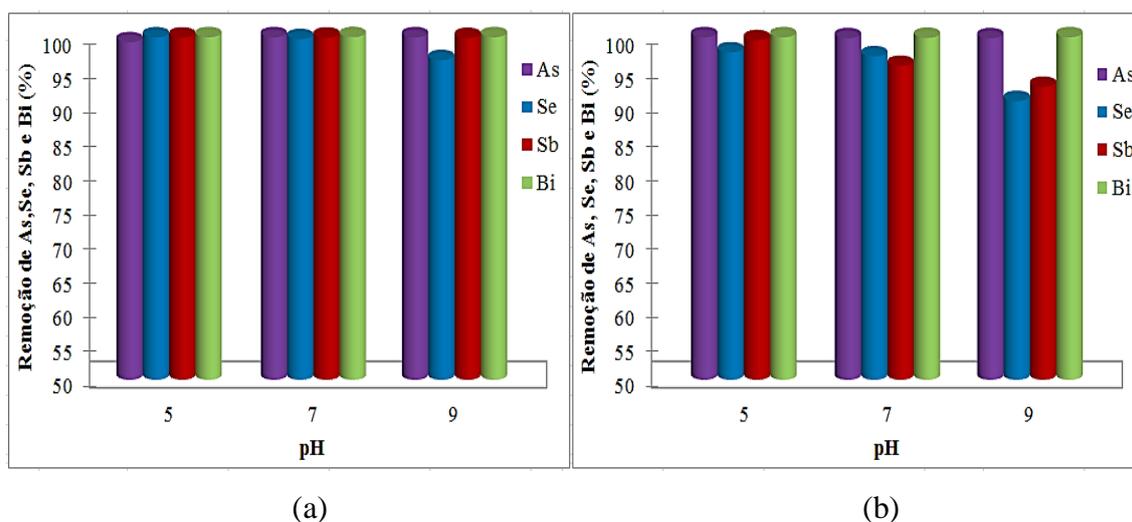


Figura 42 Eficiência de remoção do arsênio, selênio, antimônio e bismuto com Fe(III) em função do pH. (a) sem pré-oxidação, (b) com pré-oxidação. Condições experimentais: Fe(III)/A, Se, Sb, Bi = 5, $[As]_0$, $[Se]_0$, $[Sb]_0$, $[Bi]_0 = 200$ mg/L, oxidação do As, Se, Sb e Bi com 100% de excesso de H_2O_2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

5.1.3.

Efeito da relação molar agente precipitante/analito

Na presente etapa avaliaremos a influência da relação molar agente precipitante/metal, na remoção do As, Se, Sb e Bi sem e com pré-oxidação, para os melhores processos obtidos nos itens anteriores do presente trabalho, isto é, a pH 5, agente precipitante Fe(III), razão molar agente precipitante/metal = 1, 2, 5 e 7, concentração inicial do arsênio de 200 mg/L, sem e com pré-oxidação de As, Se, Sb e Bi com peróxido de hidrogênio (100% de excesso de H_2O_2), o tempo de

precipitação e oxidação foi de 60 minutos para cada um deles e os testes foram feitos à temperatura ambiente de 25 ± 1 °C.

5.1.3.1.

Efeito da relação molar de Fe(III)/As

Pode-se observar na Figura 43 e na Tabela 32 que a concentração residual diminuiu de 6,47 mg/L até 0,11 mg/L com o incremento da relação molar Fe(III)/As de 1 para 7. Obviamente, a taxa de remoção inicial do arsênio aumentou na mesma proporção do que a relação molar Fe(III)/As. Resultados similares foram encontrados por Kameda, Susuki e Yoshioka (2014) sobre o efeito da relação molar. Eles constataram que as concentrações iniciais do As diminuíram rapidamente como o incremento da relação molar, isto é, para uma concentração inicial do As de 10 mg/L, atingiu-se 0,1 mg/L e 0,4 mg/L, para uma relação molar de Mn/As = 5 e 3, respectivamente, em um tempo de 15 minutos de reação.

Além disso, nota-se, que para uma relação molar Fe(III)/As = 5, e tempo de 15 minutos foram atingidas concentrações residuais do arsênio, sem e com pré-oxidação, menores do estabelecido pela resolução CONAMA 430/2011. Desse modo, acredita-se que esta relação molar Fe(III)/As = 5 seja a relação ótima para remover o arsênio sem e com pré-oxidação, além disso, desde o ponto de vista econômico e ambiental, as razões molares Fe/As devem ser reduzidas. Já para uma relação molar Fe(III)/As = 7, apenas precisou-se de um tempo de 5 minutos para remover eficazmente o arsênio com e sem pré-oxidação, atingindo-se 0,28 mg/L e 0,21 mg/L, respectivamente. Segundo Twidwell *et al.* (2005), a ótima relação molar de Fe/As encontra-se entre 4 e 6, para remover o arsênio de efluentes industriais levemente ácidos, nesta faixa de relação molar, pode-se eliminar várias centenas de miligramas por litro. No entanto, Cui *et al.* (2014) verificaram que uma maior proporção molar de Fe/As entre 8 e 10 foi necessária para remover o arsênio com concentrações iniciais maiores do que 1000 mg/L. Similarmente, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) recomenda usar uma relação molar Fe/As na faixa de 10 e 13 para a remoção eficaz do arsênio de águas residuais ácidas. Constata-se também que, para relação molar Fe(III)/As = 3, o arsênio com pré-oxidação atinge uma concentração residual de 0,39 mg/L, esse valor é menor a 0,5 mg/L (concentração do arsênio total dado pela legislação do Brasil). Em vista disso, pode-se dizer que o arsênio pode ser eficientemente removido nessa razão

molar, em um tempo de 60 minutos. No entanto, o arsênio sem pré-oxidação nessa relação molar, atingiu uma concentração 4 vezes maior do que com pré-oxidação. Finalmente, mostrou-se que para uma relação molar Fe(III)/As =1, foi removido 96,77% e 98,37% do arsênio sem e com pré-oxidação. Os resultados obtidos neste trabalho, são sustentados por Kobya *et al.* (2016); Cui *et al.* (2014) e Cheng *et al.* (2016).

Tabela 32 Concentrações do arsênio sem e com pré-oxidação atingidas em relações molares Fe(III)/As = 1, 3, 5 e 7, ao longo de 60 minutos.

Tempo (min)	[As] (mg/L)				Tempo (min)	[As] (mg/L)			
	Sem pré-oxidação					Com pré-oxidação			
	1:1	3:1	5:1	7:1		1:1	3:1	5:1	7:1
0	200,00	200,00	200,00	200,00	0	200,00	200,00	200,00	200,00
5	7,40	2,34	1,02	0,28	60	196,32	194,65	190,49	196,49
15	6,98	1,85	0,67	0,24	65	95,76	37,02	21,89	9,30
30	6,59	1,34	0,44	0,17	75	11,29	7,48	0,38	0,21
60	6,47	1,15	0,41	0,11	90	5,19	4,25	0,08	0,04
					120	3,26	0,39	0,07	0,02

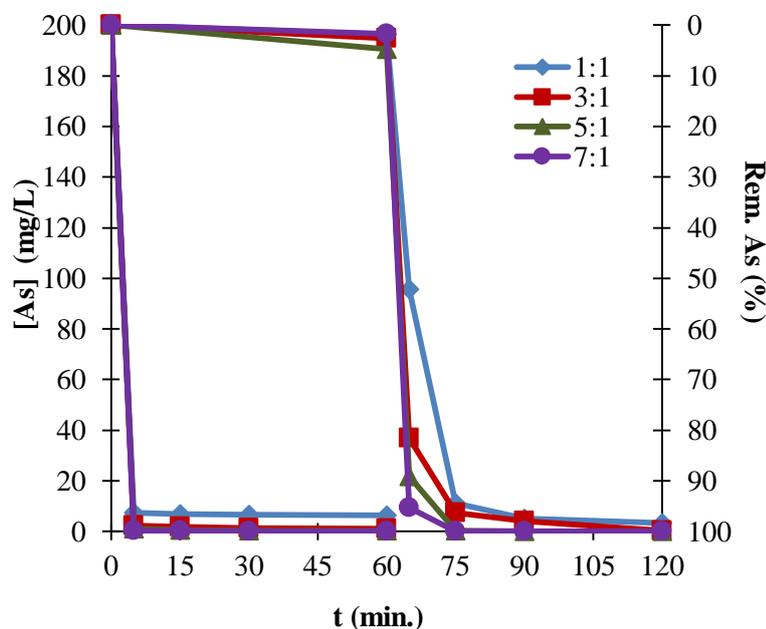


Figura 43 Efeito da relação molar Fe(III)/As sobre a remoção do arsênio sem e com pré-oxidação, com Fe(III). Condições experimentais: pH 5, Fe(III)/As = 5, [As]₀ = 200 mg/L, oxidação do As com 100% de excesso de H₂O₂, tempo de 60 minutos de reação para cada processo de oxidação e precipitação.

5.1.3.2.

Efeito da relação molar Fe(III)/Se

Na Figura 44 e na Tabela 33 pode-se observar que com o aumento da relação molar Fe(III)/Se de 1 para 7, o selênio sem pré-oxidação foi precipitado rapidamente em apenas 5 minutos de reação, atingindo concentração residual de 0,19 mg/L. Esse valor é bem menor do que a concentração estabelecida pela resolução CONAMA 430/2011 para selênio total de 0,3 mg/L. No entanto, para uma relação molar Fe(III)/Se = 5 e tempo de 15 minutos, também foram atingidas concentrações residuais do arsênio sem pré-oxidação, menores do que exigido pela legislação e, para uma razão molar de Fe(III)/Se = 3, atinge-se concentrações finais menores do que 0,52 mg/L, em 60 minutos de reação. Desse modo, comprova-se que, para relação molar Fe(III)/Se = 3 e 5, o selênio sem pré-oxidação pode ser eficientemente removido. Pelos resultados obtidos para selênio nos itens anteriores, foi comprovado que este foi melhor removido sem pré-oxidação do que com pré-oxidação. Assim, em condições oxidantes observa-se que a concentração residual diminuiu de 35,88 mg/L até 0,97 mg/L com o incremento da relação molar Fe(III)/Se de 1 para 7. Esses valores sugerem que o selênio com pré-oxidação pode ser removido eficientemente para relações molares Fe(III)/Se iguais ou superiores a 7. Resultados similares foram obtidos por Hu *et al.* (2015), que verificaram que um incremento de dosagem do ferro de 32,4 mg/L até 162 mg/L aumentou a porcentagem de remoção de 70% para 98% do Se(IV) e, de 30% para 90% do Se(VI).

Tabela 33 Concentrações do selênio sem e com pré-oxidação atingidas em relações molares Fe(III)/Se = 1, 3, 5 e 7, ao longo de 60 minutos.

[Se] (mg/L)									
Tempo (min)	Sem pré-oxidação				Tempo (min)	Com pré-oxidação			
	1:1	3:1	5:1	7:1		1:1	3:1	5:1	7:1
0	200,00	200,00	200,00	200,00	0	200,00	200,00	200,00	200,00
5	3,60	0,96	0,46	0,19	60	193,60	196,23	187,97	193,35
15	3,35	0,70	0,31	0,16	65	95,92	46,03	21,81	10,99
30	2,95	0,58	0,23	0,10	75	65,88	23,54	6,41	4,31
60	2,83	0,52	0,21	0,10	90	39,88	19,47	4,15	1,76
					120	35,88	19,83	3,26	0,97

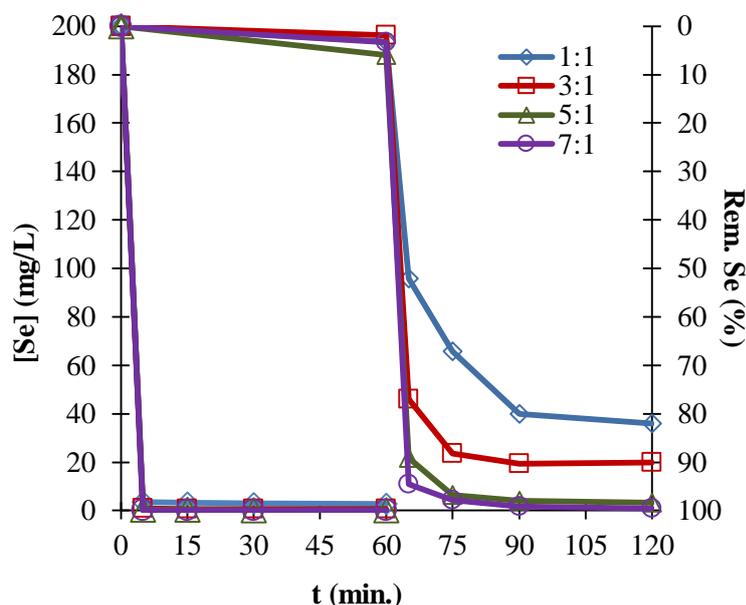


Figura 44 Efeito da relação molar Fe(III)/Se sobre a remoção do selênio sem e com pré-oxidação, com Fe(III). Condições experimentais: pH 5, Fe(III)/Se = 5, $[Se]_0 = 200$ mg/L, oxidação do Se com 100% de excesso de H_2O_2 , tempo de 60 minutos de reação para cada processo de oxidação e precipitação.

5.1.3.3.

Efeito da relação molar Fe(III)/Sb

Com relação à proporção molar Fe(III)/Sb, de uma forma geral verifica-se que, quanto maior a relação molar, menor as concentrações residuais do antimônio. Esse comportamento pode ser observado na Figura 45 e na Tabela 34. Nota-se também que, para uma relação molar Fe(III)/Sb = 7, atingiu-se concentração residual do antimônio sem pré-oxidação de 0,08 mg/L, apesar de esse valor ser muito baixo, não foi menor do que 0,005 mg/L (limite máximo estabelecido pela resolução CONAMA 357/2005). No entanto, verifica-se que a eficiência de remoção do antimônio sem pré-oxidação, para a relação molar Fe(III)/Sb = 5, difere em apenas 0,03% do que a eficiência obtida para uma razão molar Fe(III)/Sb = 7. Em vista disso, acredita-se que o antimônio sem pré-oxidação pode ser eficientemente removido em razões molares Fe(III)/Sb maiores que 5. Já em condições oxidantes, precisa-se de proporções molares Fe(III)/Sb superiores a 7

para remover eficientemente o antimônio, uma vez que, para essa relação molar foi atingida concentração residual de 0,84 mg/L, resultados similares aos obtidos por Wu *et al.* (2010). Obviamente, as taxas de velocidade iniciais do antimônio sem pré-oxidação foram superiores do que com pré-oxidação.

Finalmente, nota-se que para uma relação molar Fe(III)/Sb = 3, atingiu-se uma concentração final de 0,22 mg/L (99,89%) e 21,06 mg/L (89,47% para antimônio sem e com pré-oxidação, ou seja, a concentração aumentou em 20,84 mg/L. Esse valor sugere que o antimônio pre-oxidado, precisa de uma relação molar bem superior para que seja removido eficientemente. Os resultados obtidos neste trabalho, encontram-se apoiados por Kang *et al.* (2003), que estudaram o efeito do dosagem do Fe(III) na remoção do Sb(V) e Sb(III). Os resultados mostram que, para uma dosagem de 5 mg/L, 10 mg/L e 20 mg/L, atingiu-se 30%, 70% e 90%, e 85%, 98% e 99,9% de eficiência de remoção para Sb(V) e Sb(III), respectivamente, a pH 5.

Tabela 34 Concentrações do antimônio sem e com pré-oxidação atingidas com relações molares Fe(III)/Sb = 1, 3, 5 e 7, ao longo de 60 minutos.

[Sb] (mg/L)									
Tempo	Sem pré-oxidação				Tempo	Com pré-oxidação			
(min)	1:1	3:1	5:1	7:1	(min)	1:1	3:1	5:1	7:1
0	200,00	200,00	200,00	200,00	0	200,00	200,00	200,00	200,00
5	3,76	1,04	0,58	0,36	60	124,07	117,68	127,93	113,47
15	2,60	0,46	0,35	0,31	65	81,97	39,24	27,93	8,98
30	2,51	0,31	0,18	0,12	75	58,02	27,86	8,40	1,24
60	2,37	0,22	0,14	0,08	90	28,58	23,21	4,28	0,93
					120	28,02	21,06	3,11	0,84

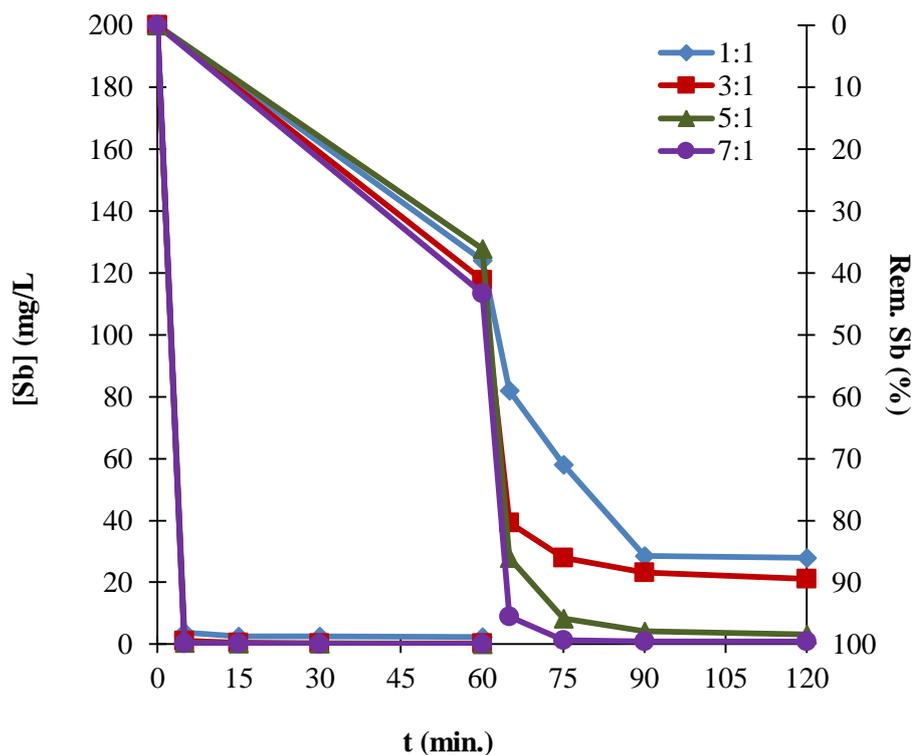


Figura 45 Efeito da relação molar Fe(III)/Sb sobre a remoção do antimônio sem e com pré-oxidação, com Fe(III). Condições experimentais: pH 5, Fe(III)/Sb = 5, [Sb]₀ = 200 mg/L, oxidação do Sb com 100% de excesso de H₂O₂, tempo de 60 minutos de reação para cada processo de oxidação e precipitação.

5.1.3.4.

Efeito da relação molar Fe(III)/Bi

Observou-se na Figura 46 e na Tabela 35, que uma razão molar de apenas Fe(III)/Bi = 3 foi necessária para atingir concentração de bismuto sem-pré-oxidação menor do que 0,08 mg/L, em 60 minutos de reação. Porém, nota-se que, para relação molar de Fe(III)/Bi = 5, atingiu-se a mesma concentração residual em apenas 5 minutos. Similarmente, em condições oxidantes foi indispensável uma relação molar Fe(III)/Bi mínima de 5, para atingir concentrações inferiores a 0,10 mg/L, em 60 minutos de reação. Não obstante, para uma proporção molar Fe(III)/Bi = 7, alcançou-se 0,09 mg/L em apenas 15 minutos. Cabe ressaltar, que no Brasil, não existe uma resolução que estabelece os limites máximos permissíveis para concentração de bismuto no descarte de efluentes. Verifica-se também que a concentração residual do bismuto sem e com pré-oxidação diminui de 0,08 mg/L

até 0,01 mg/L e de 0,53 mg/L até 0,03 mg/L, respectivamente, com o aumento da relação molar Fe(III)/Bi de 3 para 7. Dessa forma, pode-se dizer que o incremento da relação molar Fe(III)/Bi de 3 para 7 não influenciou significativamente na eficiência de remoção do bismuto sem pré-oxidação. Entretanto, o incremento dessa relação molar influenciou na remoção do bismuto com pré-oxidação. Obviamente, as taxas de velocidade iniciais do bismuto sem pré-oxidação foram bem maiores do que com pré-oxidação.

Tabela 35 Concentrações do bismuto sem e com pré-oxidação atingidas com relações molares Fe(III)/Bi = 1, 3, 5 e 7, ao longo de 60 minutos.

[Bi] (mg/L)									
Tempo (min)	Sem pré-oxidação				Tempo (min)	Com pré-oxidação			
	1:1	3:1	5:1	7:1		1:1	3:1	5:1	7:1
0	200,00	200,00	200,00	200,00	0	200,00	200,00	200,00	200,00
5	0,74	0,29	0,08	0,04	60	196,39	192,32	191,02	196,01
15	0,65	0,12	0,08	0,03	65	86,00	27,24	19,53	7,65
30	0,60	0,08	0,04	0,01	75	5,95	3,06	0,22	0,09
60	0,59	0,08	0,04	0,01	90	1,42	1,01	0,10	0,03
					120	1,05	0,53	0,10	0,03

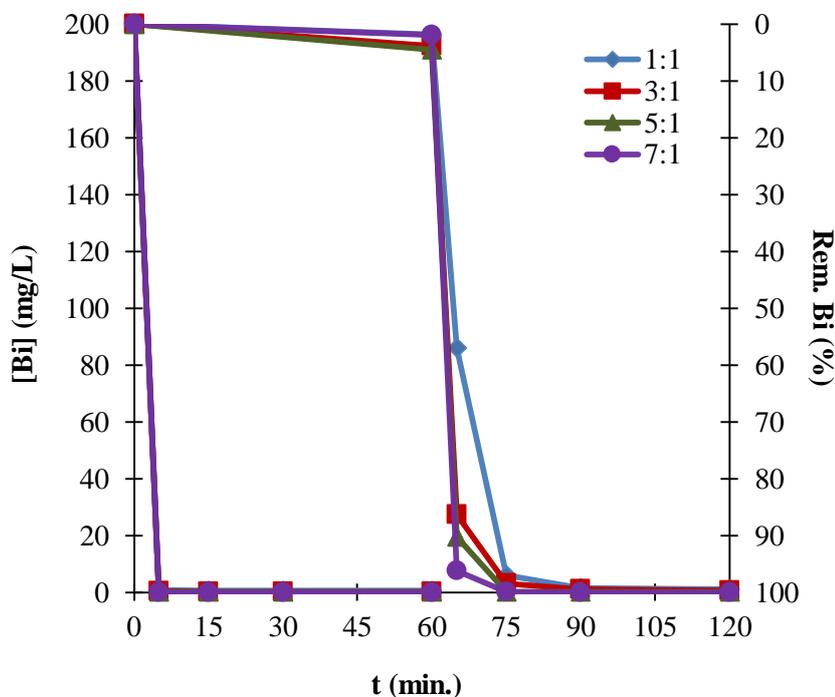


Figura 46 Efeito da relação molar Fe(III)/Bi sobre a remoção do bismuto sem e com pré-oxidação, com Fe(III). Condições experimentais: pH 5, Fe(III)/Bi = 5,

[Bi]₀ = 200 mg/L, oxidação do Bi com 100% de excesso de H₂O₂, tempo de 60 minutos de reação para cada processo de oxidação e precipitação.

5.1.3.5.

Efeito da relação molar agente precipitante/analito na eficiência de remoção simultânea do arsênio, selênio, antimônio, bismuto

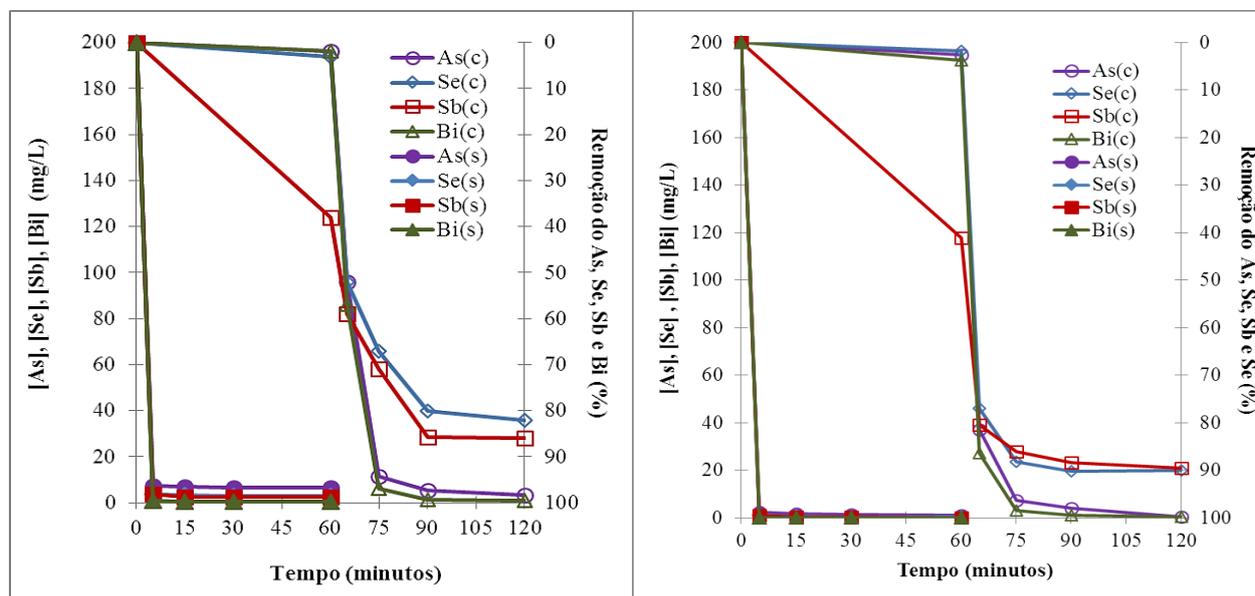
5.1.3.5.1.

Efeito da relação molar Fe(III)/As, Se, Sb e Bi

Na Figura 47, apresenta-se os resultados da remoção de As, Se, Sb e Bi sem e com pré-oxidação, com Fe(III) a pH 5, em diferentes relações molares Fe(III)/As,Se,Sb,Bi. Verifica-se, de forma geral que, quanto maior a relação molar, menores as concentrações residuais desses elementos. Tal fato é justificado pelo deslocamento do equilíbrio no sentido da formação do produto desejado, no caso, um complexo de Fe-As-Se-Sb-Bi. Uma análise mais detalhada mostra que a eficiência de remoção de As, Se, Sb e Bi sem e com pré-oxidação aumentou significativamente, isto é, a concentração residual diminuiu de 6,47 mg/L até 0,11 mg/L e de 3,26 mg/L até 0,02 mg/L para As sem e com pré-oxidação, respectivamente. De forma similar, a concentração final de Se sem e com pré-oxidação diminuiu de 2,83 mg/L até 0,10 mg/L e de 35,88 mg/L até 0,48 mg/L, respectivamente. Já as concentrações residuais de Sb sem e com pré-oxidação diminuíram de 2,37 mg/L até 0,08 mg/L e de 28,02 mg/L até 0,84 mg/L, respectivamente e, as concentrações residuais do bismuto sem e com pré-oxidação reduziram-se de 0,59 mg/L até 0,01 mg/L e de 1,05 mg/L até 0,03 mg/L, respectivamente, quando a relação molar Fe(III)/As, Se, Sb e Bi cresceu de 1 para 7. No entanto, nota-se que foi necessário apenas uma relação molar Fe(III)/As, Se, Sb e Bi = 5 para atingir concentrações residuais de As e Se sem pré-oxidação inferiores ao que estabelece a resolução CONAMA 430/201.

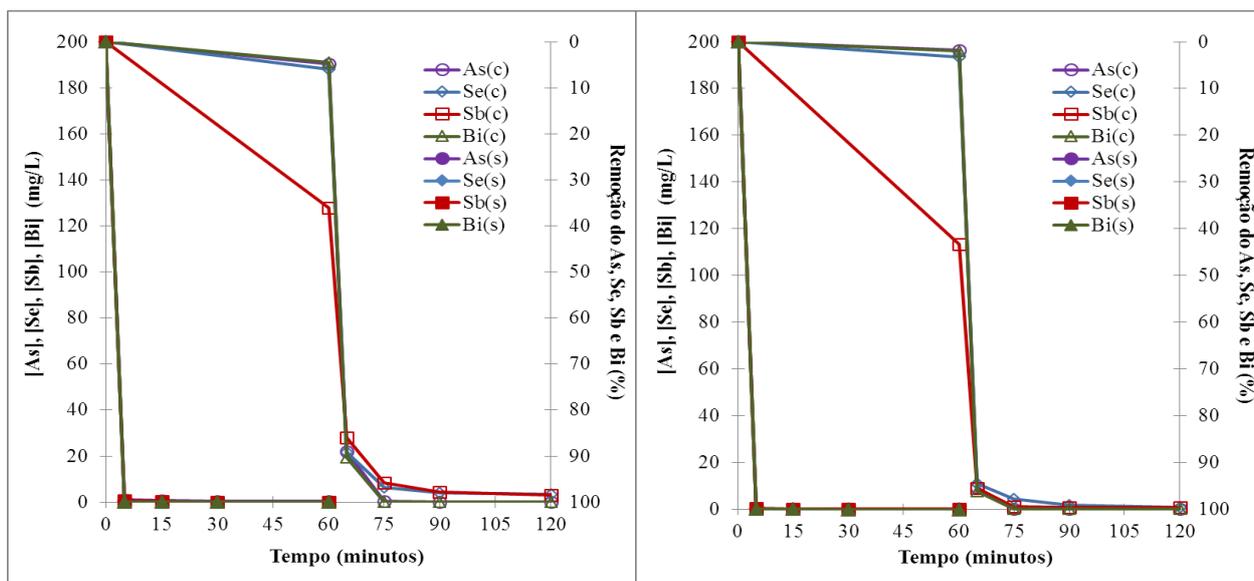
Já em condições oxidantes, observa-se que foi indispensável uma relação molar Fe(III)/As, Se, Sb e Bi = 7 para atingir concentrações residuais menores do que a legislação do Brasil. Como era de se esperar, a taxa de remoção de todos os analitos em questão incrementou-se com o aumento da proporção molar. Entretanto, nota-se que a remoção de As, Se, Sb e Bi sem pré-oxidação foi bem superior do que com pré-oxidação, ou seja, sem pré-oxidação em apenas 5 min

foram removidos mais de 99%. Porém, em condições oxidantes, foram necessários tempos maiores que 30 min para atingir eficiências superiores a 99%.



(a) Fe(III)/As, Se, Sb e Bi=1:1

(b) Fe(III)/As, Se, Sb e Bi=3:1



(c) Fe(III)/As, Se, Sb e Bi=5:1

(d) Fe(III)/As, Se, Sb e Bi=7:1

(s)

sem pré-oxidação

(c) com pré-oxidação

Figura 47 Efeito da relação molar Fe(III)/As, Se, Sb e Bi sobre a remoção do arsênio, selênio, antimônio e bismuto sem e com pré-oxidação, com Fe(III) em função do tempo. Condições experimentais: pH 5, Fe(III)/As, Se, Sb e Bi = 1, 3, 5 e 7, $[As]_0$, $[Se]_0$, $[Sb]_0$ e $[Bi]_0 = 200$ mg/L, oxidação do Bi com 100% de excesso de

H₂O₂, tempo de 60 minutos de reação para cada processo de oxidação e precipitação.

5.1.4.

Efeito da concentração inicial dos analitos

As condições ótimas para a remoção dos analitos sem e com pré-oxidação (100% de excesso de H₂O₂), com o agente precipitante Fe(III), foram: pH 5, razão molar Fe(III)/analito = 5, concentração inicial de As, Se, Sb e Bi = 25 mg/L, 200 mg/L, 500 mg/L e 750 mg/L, tempo de precipitação e pré-oxidação de 60 minutos para cada um deles e à temperatura ambiente de 25 ± 1 °C.

Na Figura 48 mostra-se que a taxa inicial de arsênio, selênio, antimônio e bismuto sem pré-oxidação para concentração inicial de 750 mg/L foi bem superior a 500 mg/L e, este foi melhor que 200 mg/L e 25 mg/L. Na Figura 49, observa-se que a velocidade inicial de precipitação dos analitos em condições oxidantes segue um comportamento similar à sem pré-oxidação. Dessa forma, uma maior concentração inicial de As, Se, Sb e Bi proporciona maior eficiência de remoção de arsênio, nos minutos iniciais, visto que, com o aumento da concentração inicial do arsênio haverá uma maior quantidade de moléculas presentes no sistema em um mesmo espaço, o que acarretará em aumento nas suas colisões em um mesmo intervalo de tempo e, conseqüentemente, uma maior probabilidade de ocorrerem choques efetivos ou eficazes. Cabe mencionar que uma maior concentração inicial do selênio, proporciona estequiometricamente uma maior quantidade do agente precipitante, neste caso maior quantidade do Fe(III), considerando-se um mesmo volume inicial. Entretanto, para a concentração inicial de 25 mg/L, o precipitante Fe(III) reage lentamente porque as moléculas se encontram mais dispersas e ocorrem poucas colisões dos átomos.

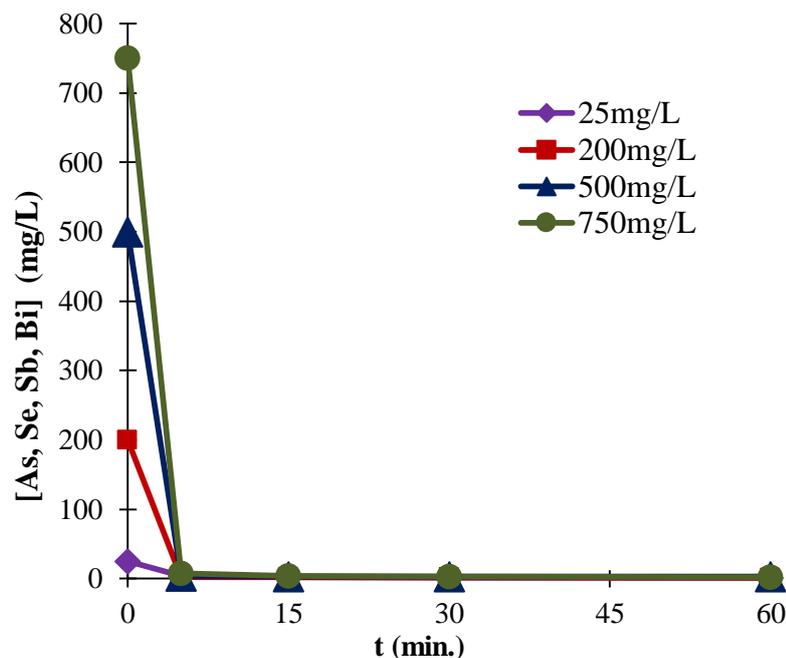


Figura 48 Efeito da concentração inicial do As, Se, Sb e Bi sem pré-oxidação na remoção destes com Fe(III), a pH 5, [As, Se, Sb e Bi] = 25 mg/L, 200 mg/L, 500mg/L e 750 mg/L, para uma razão molar Fe(III)/As = 5 e, um tempo de 60 minutos de reação.

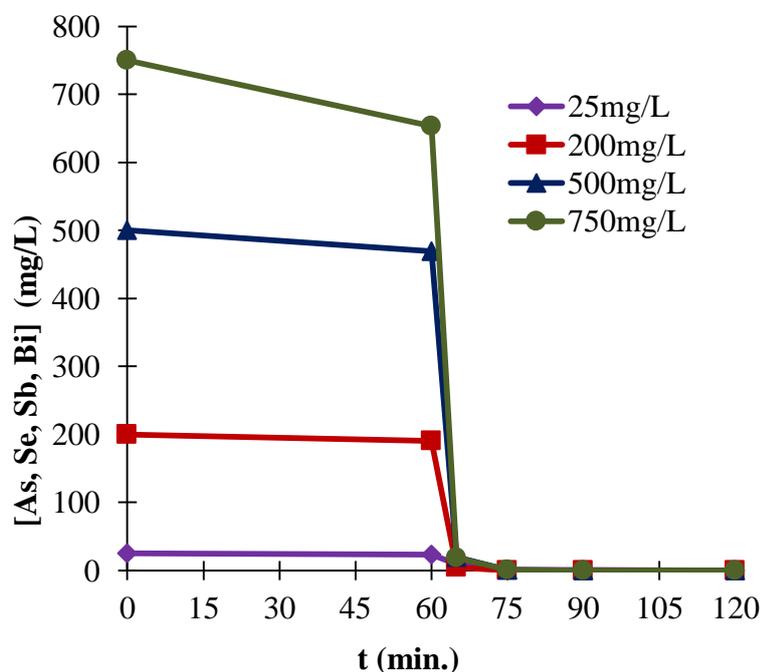


Figura 49 Efeito da concentração inicial do As, Se, Sb e Bi com pré-oxidação na remoção destes com Fe(III), a pH 5, [As, Se, Sb, Bi] = 25 mg/L, 200 mg/L, 500mg/L e 750 mg/L, para uma razão molar Fe(III)/As = 5 e, um tempo de 60 minutos para cada um dos processos de pré-oxidação e precipitação.

5.1.5.

Efeito da pré-oxidação do arsênio, selênio, antimônio e bismuto com peróxido de hidrogênio na remoção destes

Para a avaliação da influência da pré-oxidação do As, Se, Sb e Bi com peróxido de hidrogênio, foram considerados os melhores processos obtidos nos itens anteriores do presente trabalho, isto é, para o agente precipitante Fe(III), a pH 5, 7 e 9, razão molar agente precipitante/analito = 5, concentração inicial de arsênio de 200 mg/L, sem e com pré-oxidação de As, Se, Sb e Bi com peróxido de hidrogênio (100% de excesso de H₂O₂), o tempo de precipitação e oxidação foi de 60 minutos para cada um deles e os testes foram feitos à temperatura ambiente de 25 ± 1°C.

5.1.5.1.

Efeito da pré-oxidação do arsênio com peróxido de hidrogênio, na remoção deste

Na Figura 50 verificou-se que o arsênio com pré-oxidação foi bem melhor removido do que sem pré-oxidação a pH 5. Enquanto que a pH 7 e 9 alcançaram-se semelhantes eficiências de remoção para o arsênio sem e com pré-oxidação. Segundo Twidwell *et al.* (2005), o As(V) é mais eficientemente removido do que As(III) por Fe(III) em pH ácidos (quando os resultados são comparados à mesma razão molar Fe(III)/As). Similarmente, encontra-se na bibliografia que os compostos de As(V) são mais eficientemente removidos do que os compostos de As(III) (Welham, Malati & Vukcevic, 2000; Riveros, Dutrizac, Spencer, 2001; Harris, 2003; Wnag, Nishimura, Umetsu, 2000, Twidwell, Robin & Hohn, 2005). Além disso, verifica-se que em condições ácidas o arsênio com pré-oxidação e em condições alcalinas o arsênio sem pré-oxidação foram eficientemente removidos.

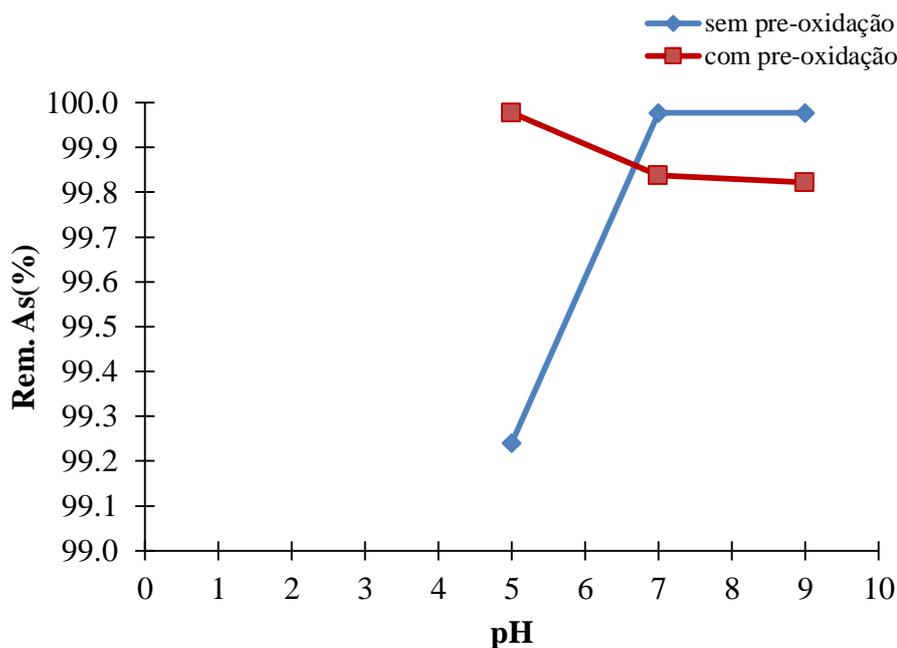


Figura 50 Efeito da pré-oxidação do arsênio com peróxido de hidrogênio na remoção deste, com Fe(III) em função do pH. Condições experimentais: Fe(III)/As = 5, $[As]_0 = 200$ mg/L, oxidação do As com 100% de excesso de H_2O_2 , tempo de 60 minutos de reação para cada processo de oxidação e precipitação.

5.1.5.2.

Efeito da pré-oxidação do selênio com peróxido de hidrogênio na precipitação deste

Em geral a literatura mostra que Se(IV) é mais eficientemente removido do que Se(VI). Na Figura 51, confirma-se que a eficiência de remoção do selênio sem pré-oxidação foi bem superior do que com pré-oxidação em todas as faixas de pH estudadas, sendo que a pH 5 atingiu-se as máximas eficiências de remoção do selênio sem e com pré-oxidação. Zelmanov e Semiat (2013) observaram que a pH 5 atingem-se concentrações residuais de 0,01 mg/L e 0,1 mg/L para Se(IV) e Se(VI), respectivamente e, a pH 9, foram obtidos 1 mg/L e 12 mg/L de selenito e selenato, respectivamente. Zhang *et al.* (2005) confirmam que, em solução aquosa, a remoção de Se(IV) é bem superior à de Se(VI).

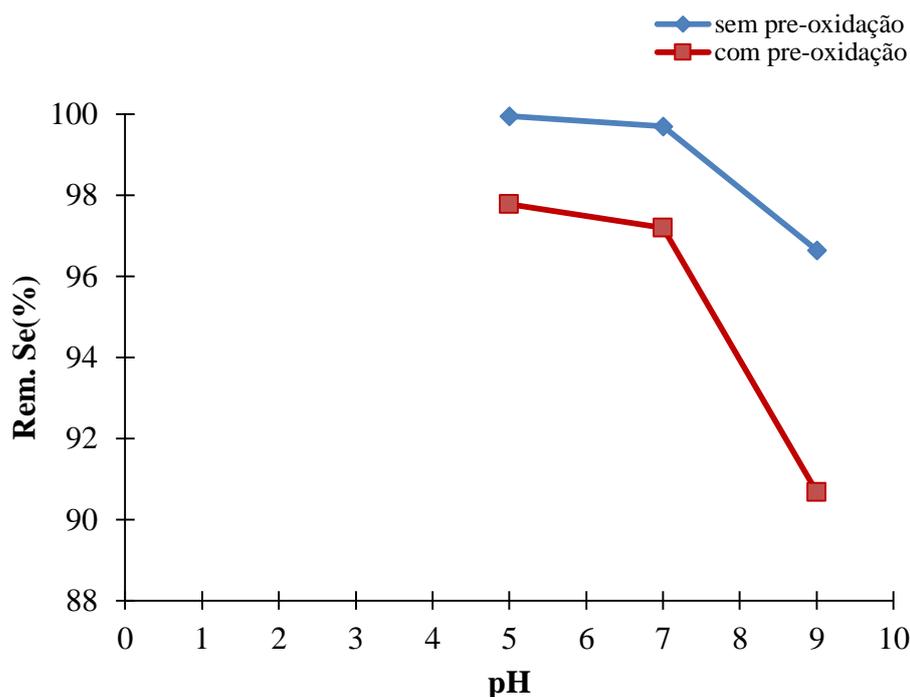


Figura 51 Efeito da pré-oxidação do selênio com peróxido de hidrogênio na remoção deste, com Fe(III) em função do pH. Condições experimentais: Fe(III)/Se = 5, [Se]₀ = 200 mg/L, oxidação do Se com 100% de excesso de H₂O₂, tempo de 60 minutos de reação para cada processo de oxidação e precipitação

5.1.5.3.

Efeito da pré-oxidação do antimônio com peróxido de hidrogênio na precipitação deste

Na Figura 52 pode-se verificar que o antimônio sem pré-oxidação foi bem mais eficientemente removido do que com pré-oxidação, em todas as faixas de pH estudadas, atingindo eficiências de remoção maiores do que 99,9%. Na Figura 95 as curvas cinéticas mostram que a pré-oxidação não influenciou na remoção do antimônio a pH 5, uma vez que, o antimônio sem e com pré-oxidação atingiram semelhantes eficiências de remoção. Já a pH 7 e 9, a pré-oxidação passou a influenciar significativamente, pois as eficiências de remoção do antimônio sem pré-oxidação foram 5% e 7% melhores do que com pré-oxidação a pH 7 e 9, respectivamente.

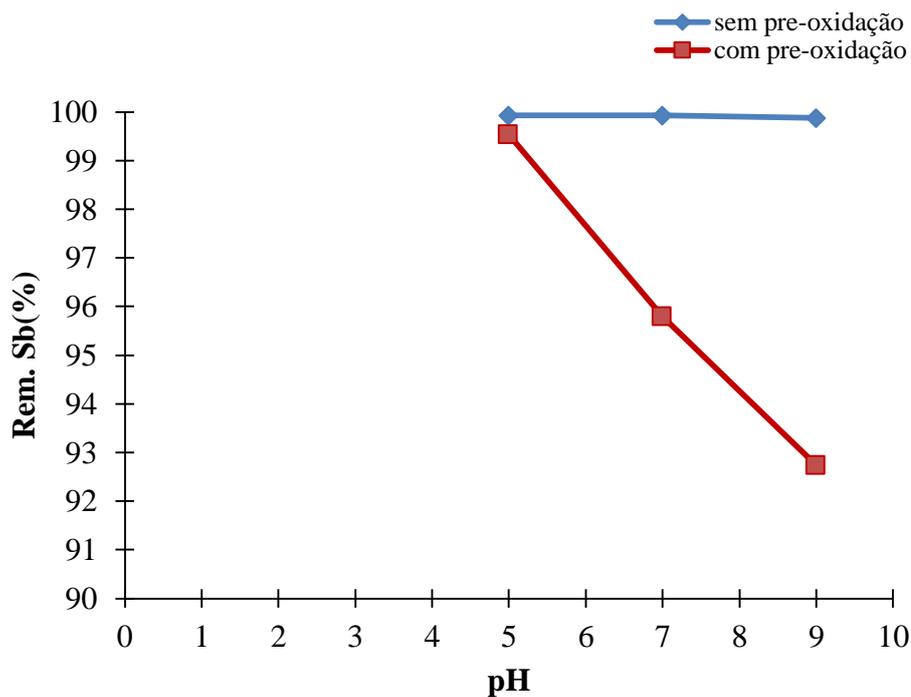


Figura 52 Efeito da pré-oxidação do antimônio com peróxido de hidrogênio na remoção deste, com Fe(III) em função do pH. Condições experimentais: Fe(III)/Sb = 5, [Sb]₀ = 200 mg/L, oxidação do Sb com 100% de excesso de H₂O₂, tempo de 60 minutos de reação para cada processo de oxidação e precipitação

5.1.5.4.

Efeito da pré-oxidação do bismuto com peróxido de hidrogênio na precipitação deste

Na Figura 53 observa-se que a pré-oxidação do bismuto com peróxido de hidrogênio não influenciou na precipitação deste, pois o bismuto sem e com pré-oxidação atingiram semelhantes eficiências de remoção, em todas as faixas de pH.

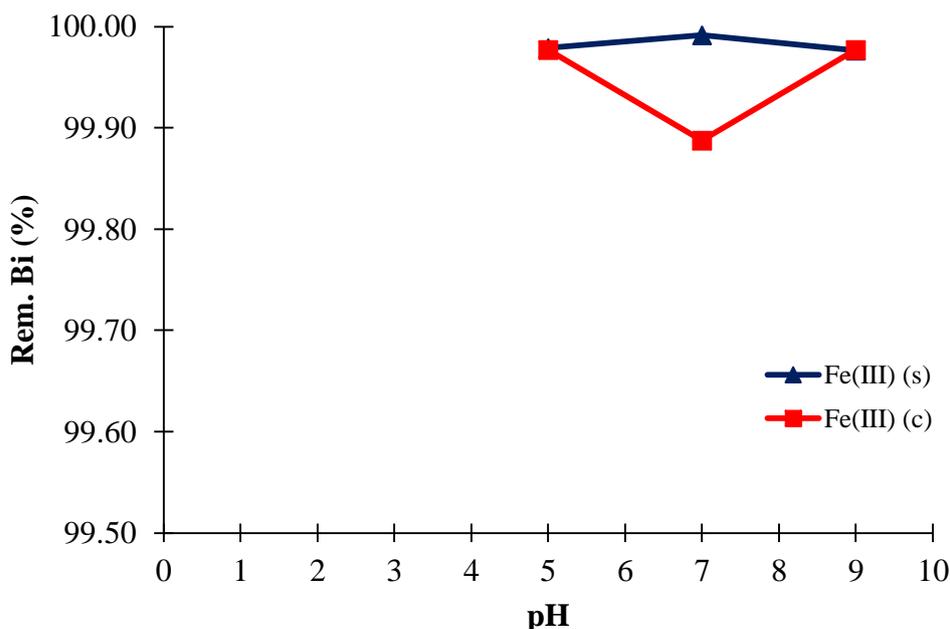


Figura 53 Efeito da pré-oxidação do bismuto com peróxido de hidrogênio na remoção deste, com Fe(III) em função do pH. Condições experimentais: agente precipitante/Bi = 5, $[Bi]_0 = 200$ mg/L, oxidação do Bi com 100% de excesso de H_2O_2 , tempo de 60 minutos de reação para cada processo de oxidação e precipitação

5.2.

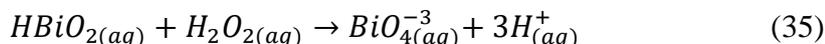
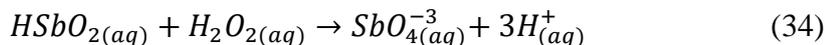
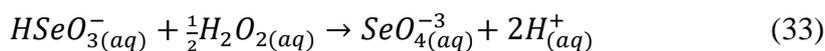
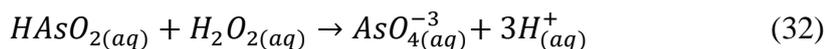
Mecanismo simplificado do processo de oxidação e precipitação do arsênio, selênio, antimônio e bismuto

As etapas envolvidas no processo de oxidação e precipitação de arsênio, selênio, antimônio e bismuto pela adição do peróxido de hidrogênio e dos agentes precipitantes Fe(II), Fe(III), Ca(II) e Al(III) são as seguintes.

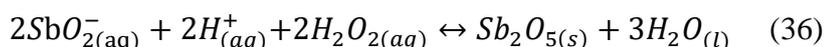
5.2.1.

Etapas 1: oxidação do arsênio, selênio, antimônio e bismuto com peróxido de hidrogênio.

Nesta etapa ocorrem as reações de oxidação do arsênio, selênio, antimônio e bismuto com peróxido de hidrogênio (com 100% em excesso). Segundo as equações 32 a 35, As, Se, Sb e Bi sob a forma dos ânions $HAsO_{2(aq)}$, $HSeO_{3(aq)}^-$, $HSbO_{2(aq)}$, $HBiO_{2(aq)}$, respectivamente, reagem com o H_2O_2 para formar os seguintes oxianions: $AsO_{4(aq)}^{-3}$, $SeO_{4(aq)}^{-3}$, $SbO_{4(aq)}^{-3}$, $BiO_{4(aq)}^{-3}$.



Entretanto, a reação do antimônio com peróxido de hidrogênio forma compostos insolúveis, desse modo, o antimônio precipita de acordo com a seguinte equação 36.



E também ocorre a reação paralela de auto decomposição do oxidante, embora em menor extensão, durante o processo, tal como mostra-se na equação 37.



5.2.2.

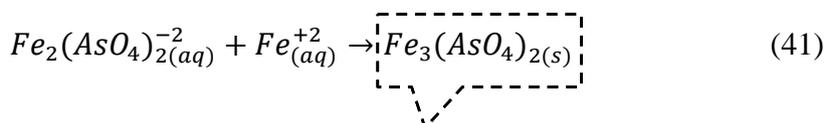
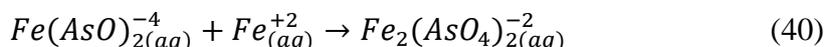
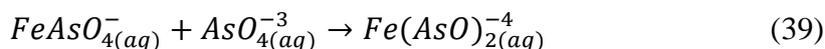
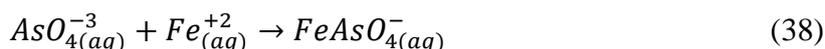
Etapas 2: mecanismo de formação de precipitados do arsênio, selênio, antimônio e bismuto em soluções aquosas.

O mecanismo de formação dos precipitados do arsênio, selênio, antimônio e bismuto em meio aquoso pela adição dos agentes precipitantes Fe(II), Fe(III), Ca(II) e Al(III), envolve a formação de uma fase sólida a partir de uma solução aquosa por meio de processos de nucleação e de crescimento. De fato, o aparecimento de uma nova fase ocorre sempre através destes processos. Para que ocorra a nucleação sólida, a solução deve atingir certo valor (crítico) de supersaturação. Então, uma vez que tenha ocorrido a nucleação, as espécies solúveis difundem-se para os núcleos e estes crescem. Simultaneamente, a concentração da solução diminui e tende ao valor de saturação, a uma velocidade que está em função do grau de supersaturação, coeficiente de difusão e da quantidade de matéria disponível para o crescimento.

A formação dos precipitados no meio aquoso é governada pelas propriedades hidrolíticas dos oxiânions de As, Se, Sb e Bi. Embora a hidrólise e precipitação desses oxiânions tenham sido extensivamente estudadas, não existe um modelo que explique claramente todas as etapas dos processos durante a precipitação das partículas dos óxidos em água. A principal dificuldade que encontram os estudos de mecanismos de precipitação de oxiânions metálicos a

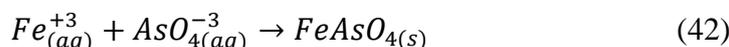
partir de soluções aquosas é a existência de muitas etapas de transformação possíveis, todas irreversíveis e cineticamente lentas ocorrendo simultaneamente.

Para explicar os mecanismos de formação dos precipitados do arsênio, selênio, antimônio e bismuto em meio aquoso, vamos apresentar um modelo simples que mostre uma visão geral do processo de precipitação. O mecanismo envolvido na precipitação do arsênio pré-oxidado na solução aquosa, pela adição dos íons Fe(II), ocorre segundo as seguintes equações (38-41).

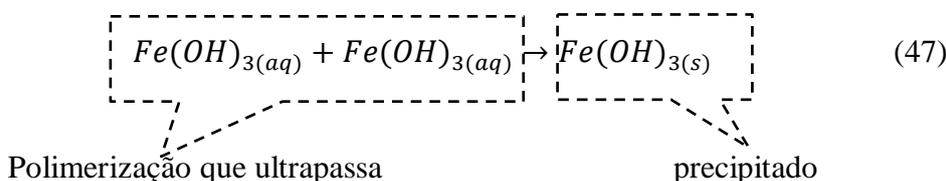
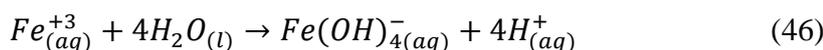
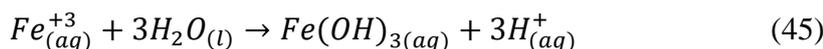
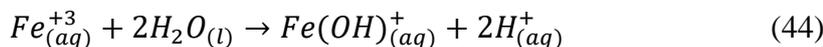
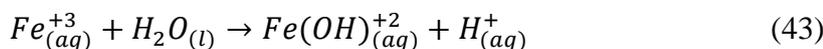


Formação de núcleos do precipitado

Similarmente, ocorre a precipitação do arsênio pré-oxidado com os íons Fe(III), como mostra a equação 42.

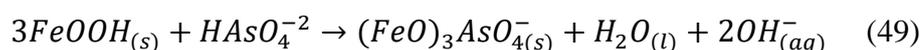
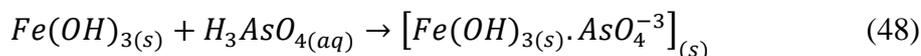


E também ocorre a hidrólise dos íons férrico, que resulta na formação de complexos de hidróxido, tais como $Fe(OH)^{2+}$, $Fe(OH)_2^+$, $Fe(OH)_3$ e $Fe(OH)_4^-$. As reações que ocorrem são expressas segundo as equações de 43 a 47 (Bulut *et al.*, 2004).



o raio crítico.

Entretanto, também ocorre a reação paralela de co-precipitação do arsênio com Fe(III) e Fe(II), de acordo com as equações 48 e 49, respectivamente.



Embora pouco se saiba sobre a formação dos precipitados dos oxianions e óxidos férricos, é evidente que a composição química e estrutura destes depende fortemente das condições em que a precipitação ocorre. Finalmente, a precipitação de As, Se, Sb e Bi sem e com pré-oxidação, com Ca(II) e Al(III), segue um mecanismo de formação de precipitados semelhantes ao Fe(II) e Fe(III).

5.3.

Caraterização da estrutura do precipitado por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria de energia dispersiva (EDS).

Nesta etapa, as micrografias de MEV dos precipitados permitiram identificar características da morfologia e também a agregação de pequenas unidades amorfas na superfície dos grãos (sem estrutura atômica organizada a nível microscópico).

5.3.1.

Caraterização da estrutura do precipitado de arsênio, selênio, antimônio e bismuto sem pré-oxidação, por MEV.

A micrografia obtida por MEV do precipitado do arsênio, selênio, antimônio e bismuto sem pré-oxidação, com Fe(III) a pH 5, é mostrada na Figura 54. Pode-se observar que a morfologia dos cristais corresponde a agregados esféricos constituídos por cristais romboédricos em uma estrutura compacta aglomerada, típicos de íons sulfatos (Silva *et al.*, 2011), composta de tamanho irregular variando de protuberância de várias dezenas de microns. Nota-se também que a superfície foi revestida principalmente pelo composto hidroxí (Li *et al.*, 2009) e formado de grandes grãos de ferro e alguns elementos próximos ligados a este. O fenômeno que

certa quantidade de precipitado depositado no fundo do recipiente rapidamente pode ser atribuído em parte ao grande tamanho do precipitado.

Os pontos mostrados na Figura 98 foram selecionados para análise por EDS. Assim, uma análise semiquantitativa do precipitado por EDS, mostra que estão constituídos principalmente pelos elementos As, Se, Sb, Bi, Fe, O, Cl e Na. Revelou-se também a presença do Fe e O em maior quantidade, indicando a provável formação do óxido de ferro na superfície, tal como pode ser observado na Figura 99 e seus valores de composição na Tabela 45. Resultados similares de MEV e EDS da precipitação do arsênio, antimônio e bismuto, foram obtidos por Xiao *et al.*, (2012); Pereira, (2012).

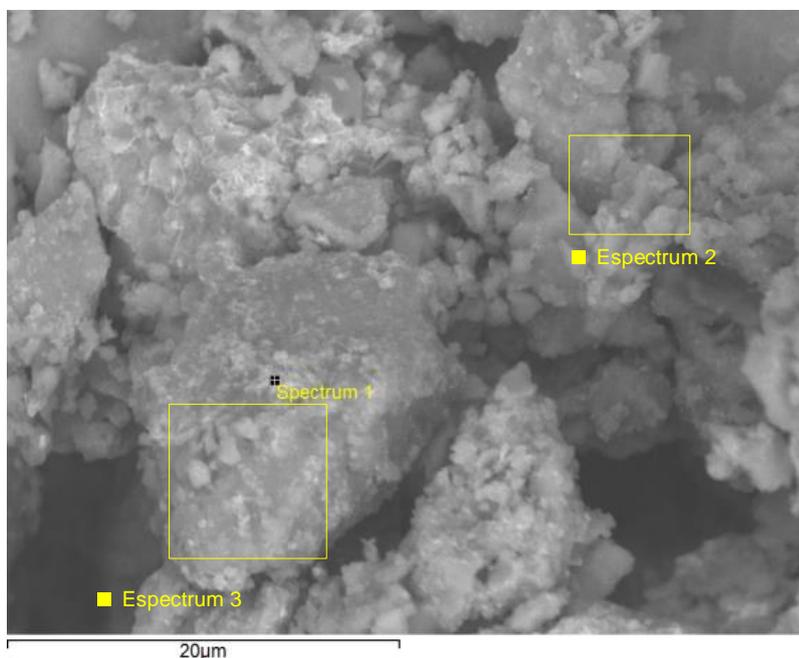


Figura 54 Micrografia obtida em MEV da precipitação do arsênio, selênio, antimônio e bismuto sem pré-oxidação, com Fe(III). Condições experimentais: $[As, Se, Sb \text{ e } Bi]_0 = 200 \text{ mg/L}$, pH 5, relação molar Fe(III)/As, Se, Sb e Bi = 5, tempo 60 minutos de reação, temperatura ambiente $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

Na Figura 55 e na Tabela 36, verifica-se que a composição encontrada nos três pontos foram semelhantes, assim, assume-se que ocorreu uma precipitação quase uniforme. Também a análise por EDS indica a presença de grandes grãos ricos em ferro, coberta em forma parcial por grãos de menores dimensões de

arsênio, selênio, antimônio, bismuto, sódio e enxofre e, ao mesmo tempo, essa análise indica a presença dos íons cloro em grande proporção.

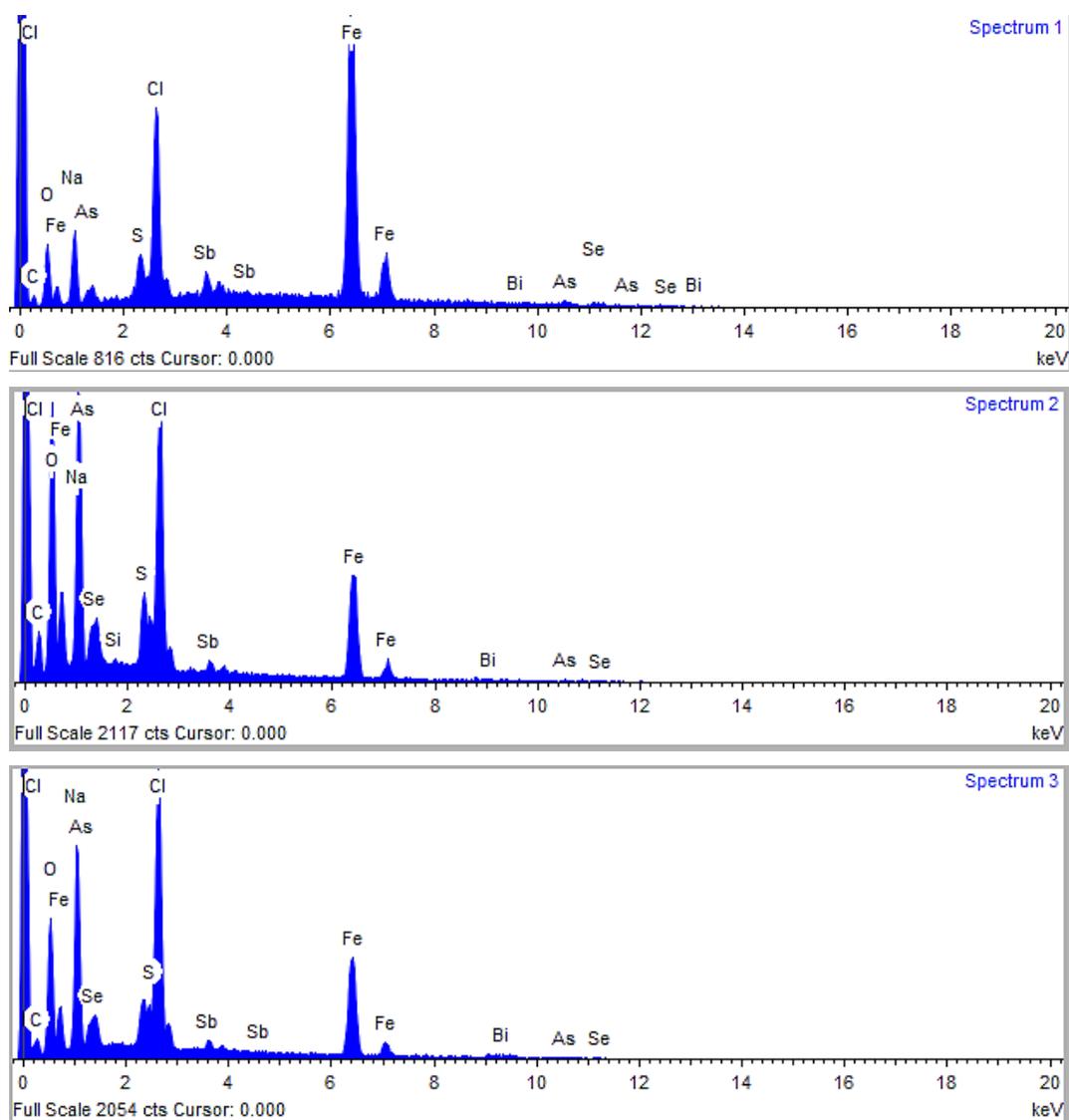


Figura 55 Proporção em peso obtida por EDS para os espectros 1, 2 e 3, dos elementos químicos presentes nos precipitados do arsênio, selênio, antimônio e bismuto sem pré-oxidação, com Fe(III) a pH 5.

Tabela 36 Resultados das análises pelo método EDS da precipitação do As, Se, Sb e Bi sem pré-oxidação com Fe(III) a pH 5.

Elemento		As	Se	Sb	Bi	Fe	Cl	Na	S	O
% massa	Espectro 1	2,82	2,67	1,78	2,23	20,51	10,27	10,57	1,03	29,99
	Espectro 2	2,40	3,81	2,05	2,19	21,87	10,87	14,72	1,90	32,03
	Espectro 3	2,37	3,28	2,72	2,46	22,14	16,67	15,99	1,59	24,11

5.3.2.

Caraterização da estrutura do precipitado de arsênio, selênio, antimônio e bismuto com pré-oxidação, por MEV.

Na Figura 56, apresenta-se a morfologia dos cristais do precipitado de arsênio, selênio, antimônio e bismuto com pré-oxidação. Nota-se que os cristais são bastante amorfos, de tamanhos irregulares. Possivelmente isto é devido à reação com ferro durante o crescimento, que expulsou o agente de recobrimento para as bordas. Observa-se que as partículas pequenas encontram-se ligadas a uma superfície de maior tamanho formando partículas aglomeradas. Segundo a análise por EDS, acredita-se que essa partícula de maior protuberância, atua como matriz e está composta de quase 60% de ferro. Esses resultados sugerem que diferentes mecanismos estariam envolvidos no processo de precipitação, uma vez que as partículas de arsênio, selênio, antimônio e bismuto apenas encontram-se oclusas nas partículas do óxido de ferro. Através da micrografia constata-se uma menor quantidade de precipitado dos oxianions, uma vez que existem várias regiões cobertas apenas de ferro.

A Figura 57 mostra a composição química dos três pontos assinalados na fotomicrografia pela análise semiquantitativa por EDS e, na Tabela 37, verificam-se os seus valores para os principais elementos. Esses resultados indicaram uma distribuição não uniforme, já que o espectro 1 está constituído principalmente pela matriz Fe e O, sendo que os outros elementos, como As e Sb, apresentaram-se empobrecidos, e não foi detectada a presença de Se e Bi. Quanto ao Cl, Na e S, apresentaram valores bem menores do que nos outros espectros. Os pontos dois e três também apresentam composições ricas em Fe e O e composições similares para os outros elementos. Desse modo, confirma-se que a matriz da partícula está

formada pelo óxido de ferro e os pequenos cristais de arsênio, selênio, antimônio e bismuto são apenas ligados a essa matriz.

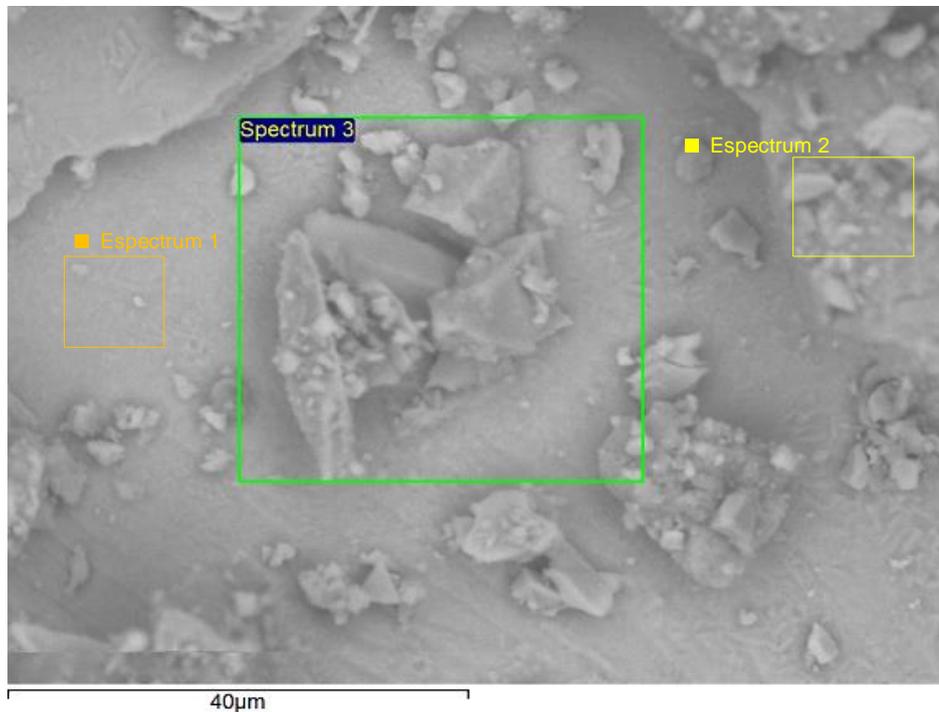


Figura 56 Micrografia obtida por MEV do produto da precipitação do arsênio, selênio, antimônio e bismuto com pré-oxidação, com Fe(III). Condições experimentais: $[As, Se, Sb \text{ e } Bi]_0 = 200 \text{ mg/L}$, pH 5, relação molar Fe(III)/As, Se, Sb e Bi = 5, tempo 60 minutos de reação, temperatura ambiente $25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1$.

Finalmente, a micrografia mostra que existe uma menor quantidade de precipitado de arsênio, selênio, antimônio e bismuto com pré-oxidação do que sem pré-oxidação. Além disso, verificou-se que as partículas da precipitação dos oxianions com pré-oxidação foram menores, menos compactas e agregadas do que sem pré-oxidação. No entanto, verificou-se que a matriz foi formada por óxido de ferro para ambos processos, sem e com pré-oxidação.

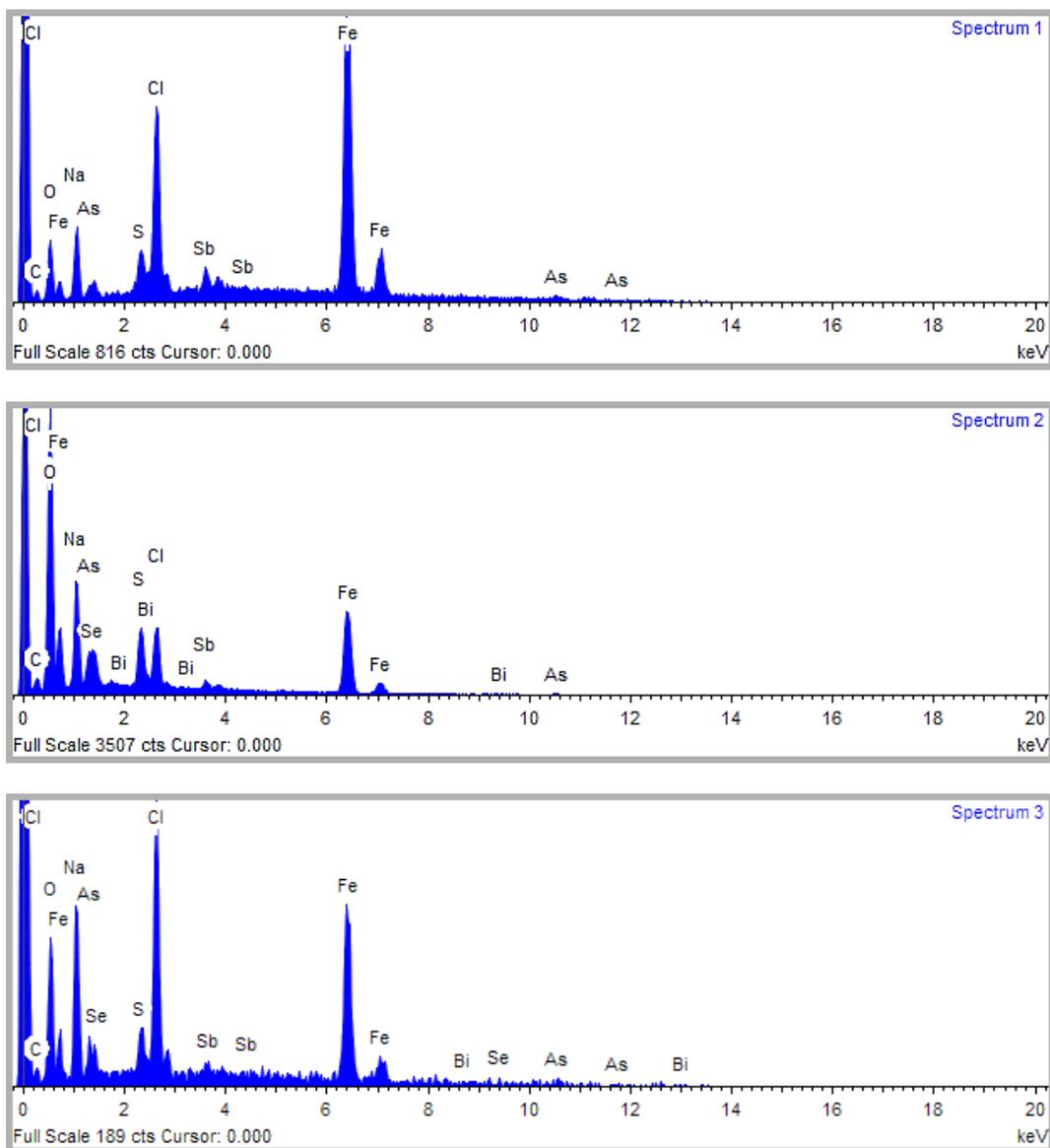


Figura 57 Proporção em peso obtida por EDS para os espectros 1, 2 e 3, dos elementos químicos presentes nos precipitados do arsênio, selênio, antimônio e bismuto com pré-oxidação, com Fe(III) a pH 5.

Tabela 37 Resultados das análises pelo método EDS da precipitação do As, Se, Sb e Bi com pré-oxidação com Fe(III) a pH 5.

Elemento		As	Se	Sb	Bi	Fe	Cl	Na	S
% massa	Espectro 1	0,39	-	4,08	-	68,40	10,03	7,46	1,72
	Espectro 2	3,55	3,73	2,39	1,56	26,30	4,60	10,04	3,58
	Espectro 3	2,73	3,64	3,42	2,27	34,95	15,20	15,15	2,10