

6.

Conclusões

No presente trabalho investigou-se a remoção de As, Se, Bi e Sb de soluções em que esses elementos estão presentes em conjunto, na faixa de concentração de 25 a 750 mg/L, em pH de 5 a 9, à temperatura ambiente, pela técnica de precipitação química, empregando como agentes precipitantes os íons Al(III), Ca(II), Fe(II) e Fe(III), sem e com oxidação prévia com peróxido de hidrogênio.

1) As melhores condições para precipitar o As isoladamente sem e com pré-oxidação, a partir de concentração inicial de 200 mg/L, foram obtidas com Fe(III), a pH 9 e pH 5, em 5 e 30 minutos de reação, respectivamente, e relação molar Fe(III)/As = 5. Nessas condições, foram atingidas eficiências de remoção superiores a 99,98 % e concentração residual de 0,05 mg/L para arsênio sem e com pré-oxidação, enquanto a pH 7 nas mesmas condições de trabalho, também foram obtidas concentrações residuais menores do que 0,22 mg/L para As sem e com pré-oxidação. Estes valores obtidos enquadraram-se na resolução CONAMA 430/2011 para descarte de efluente contendo arsênio. Semelhante eficiência de remoção e concentração residual foi obtido com Fe(II) para o As com pré-oxidação, a pH 7 e relação molar Fe(III)/As = 5. As precipitações com Ca^{2+} e Al^{3+} foram bem menos eficazes.

2) Da mesma forma, as melhores condições para precipitar o Se isoladamente foram obtidas sem pré-oxidação, a partir de concentração inicial 200 mg/L, com Fe(III), a pH 5 em 15 minutos de reação, e relação molar Fe(III)/Se = 5. Nessas condições, foram atingidas eficiências de remoção superiores a 99,95 % e concentração residual de 0,10 mg/L para selênio. Já o selênio com pré-oxidação nas mesmas condições estudadas, foi removido menos eficazmente, atingindo uma máxima eficiência de remoção de 97,78 %. O agente precipitante Fe(II) também apresentou ótimas condições para remover o selênio sem pré-oxidação, atingindo uma eficiência de remoção de 99,84% e concentração final de 0,32 mg/L, a pH 5, em 60 minutos de reação e relação molar Fe(III)/Se = 5. Esses valores já se encontram dentro do permitido pela resolução CONAMA 430/2011 para descarte de efluente contendo selênio. As precipitações com Ca^{2+} e Al^{3+} foram bem menos eficazes.

3) Da mesma forma, as melhores condições para precipitar o Sb isoladamente de concentração inicial de 200 mg/L sem e com pré-oxidação, foram obtidas com Fe(III), a pH 5 e 7, respectivamente, em 30 minutos de reação, e relação molar Fe(III)/Sb = 5. Nessas condições, foram atingidas eficiências de remoção superiores a 99,93 % e concentração residual de 0,14 mg/L para antimônio, tanto sem quanto com pré-oxidação. Esses valores não foram menores do que o estabelecido pela resolução CONAMA 357/2005. No entanto, para uma relação molar Fe(III)/Sb igual ou maior a 7, pH 5 em 60 minutos de reação, foram alcançadas concentrações residuais menores do que 0,08 mg/L. As precipitações com Ca^{2+} e Al^{3+} foram bem menos eficazes.

4) Similarmente, as melhores condições para precipitar o Bi isoladamente sem e com pré-oxidação, a partir de concentração inicial de 200 mg/L, foram obtidas com Fe(III) e Fe(II), em todos os pH estudados (5, 7 e 9) em 30 minutos de reação, e relação molar Fe(III)/Bi = 5. Nessas condições, foram alcançadas eficiências de remoção superiores a 99,99 % e concentração residual menor que 0,01 mg/L. Os agentes precipitantes Al(III) e Ca(II) também removeram o bismuto eficientemente em todas as faixas de pH.

5) Com referência ao processo de precipitação do arsênio, selênio, antimônio e bismuto no total, em conjunto, as melhores condições para precipitar esses oxianions sem pré-oxidação, a partir de concentrações iniciais de 200 mg/L, foram obtidas com Fe(III), a pH 5, em 30 minutos de reação e relação molar Fe(III)/As, Se, Sb e Bi = 7. Nessas condições, foram atingidas eficiências de remoção maiores do que 99,95 % e concentrações residuais de 0,11, 0,10, 0,08, 0,01, mg/L para As, Se, Sb e Bi, respectivamente, enquanto que, para relação molar Fe(III)/As, Se, Sb e Bi = 5, a pH 7 em 60 minutos de reação, foram obtidas concentrações residuais de 0,22, 0,60, 0,14, 0,01 mg/L para As, Se, Sb e Bi, respectivamente. Esses valores encontram-se abaixo do permitido pela legislação do Brasil para descarte de efluentes. Esses resultados mostram que, em condições oxidantes, Se e Sb não atingiram eficiências de remoção totalmente satisfatórias, porém As com pré-oxidação foi removido mais eficientemente do que sem pré-oxidação. Conclui-se que é difícil encontrar um valor de pH ótimo para remover todos esses oxianions estudados, pois arsênio segue um comportamento contrário ao selênio, uma vez que, sem pré-oxidação, arsênio e selênio são removidos mais

eficientemente em pH alcalino e ácido, respectivamente. Além disso, arsênio e selênio apresentam melhor remoção com pré-oxidação e sem pré-oxidação, respectivamente.

6) Quanto ao agente precipitante, o processo de precipitação com Fe(III) foi superior ao com Fe(II), Al(III) e Ca(II) para remover arsênio, selênio, antimônio e bismuto isolados e misturados, sem e com pré-oxidação, a partir de concentração inicial de 25 mg/L, em todas as faixas de pH estudadas, em 60 minutos de reação e relação molar Fe(III)/As, Se, Sb e Bi = 5.

7) Quanto ao efeito da pré-oxidação com peróxido de hidrogênio, este foi significativo na remoção do arsênio, uma vez que o arsênio com pré-oxidação foi bem melhor removido do que sem pré-oxidação em todas as faixas de pH estudadas. Similarmente, selênio sem pré-oxidação foi bem melhor removido do que com pré-oxidação, em todas as faixas de pH estudadas. Por outro lado, a pré-oxidação do antimônio e bismuto não influenciou na remoção destes, visto que antimônio e bismuto sem e com pré-oxidação atingiram semelhantes eficiências de remoção nas condições estudadas.

8) A mais eficaz relação molar para remover arsênio, selênio, antimônio e bismuto depende do estado de oxidação desses elementos. Contudo, a relação molar Fe(III)/As, Se, Sb e Bi suficiente já foi de 5, sendo que, nessa proporção molar, As, Se, Sb e Bi sem e com pré-oxidação foram eficientemente removidos.

9) De forma geral, observou-se que as taxas iniciais de remoção do arsênio, selênio, antimônio e bismuto sem pré-oxidação foram superiores do que com pré-oxidação em todas as faixas de pH estudadas. No geral a etapa de precipitação foi rápida levando acima de 90 % de eficiência em 5 minutos.

10) As micrografias obtidas por MEV do precipitado do arsênio, selênio, antimônio e bismuto sem e com pré-oxidação, com Fe(III) e Fe(II) a pH 5 e 9, apresentam agregados esféricos e amorfos de estrutura compacta aglomerada, composta de tamanho irregular, variando de protuberância de várias dezenas de microns. A análise semiquantitativa do precipitado por EDS mostrou que este está constituídos principalmente pelos elementos As, Se, Sb, Bi, Fe, O, Cl e Na, sendo Fe e O em maior quantidade, indicando a provável formação do óxido de ferro na superfície.