

**GISELE MENDES**

**FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA NA OXIDAÇÃO DE  
ARSÊNIO E SUA REMOÇÃO DE ÁGUAS DA REGIÃO DO  
QUADRILÁTERO FERRÍFERO - MG**

Dissertação apresentada à  
Universidade Federal de Viçosa, como parte  
das exigências do Programa de Pós-  
Graduação em Agroquímica, para obtenção  
do título de *Magister Scientiae*.

**VIÇOSA  
MINAS GERAIS – BRASIL  
2007**

**GISELE MENDES**

**FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA NA OXIDAÇÃO DE  
ARSÊNIO E SUA REMOÇÃO DE ÁGUAS DA REGIÃO DO  
QUADRILÁTERO FERRÍFERO - MG**

Dissertação apresentada à  
Universidade Federal de Viçosa, como parte  
das exigências do Programa de Pós-  
Graduação em Agroquímica, para obtenção  
do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 19 de julho de 2007.

---

Prof. Maurício Paulo Ferreira Fontes  
(Co-orientador)

---

Prof. Antônio Augusto Neves  
(Co-orientador)

---

Prof<sup>a</sup>. Maria Eliana L. Ribeiro de Queiroz

---

Prof<sup>a</sup>. Elita Duarte Costa

---

Prof. Carlos Roberto Bellato  
(Orientador)

Dedico este trabalho aos meus queridos pais  
Bernardino e Márcia, pelo carinho e apoio incondicional.

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me dado a vida.

Aos meus pais Bernardino Batista Mendes Filho e Márcia Fátima Almeida Mendes pelo amor e incentivo durante toda minha vida.

Às minhas irmãs Grazielle e Daniele pela amizade.

À Universidade Federal de Viçosa, pelas facilidades concedidas para a realização deste trabalho.

Ao CNPq pela concessão da bolsa.

Ao Professor Carlos Roberto Bellato pela orientação.

À Marisa, secretária da Pós-Graduação.

À Flávia pela força, companheirismo, amizade e incentivo nos momentos mais difíceis.

Aos colegas e amigos de laboratório José, Luciana, Valéria, Tereza, Eduardo e Cristiane pelos momentos que passamos juntos e ajuda no que foi necessário durante o desenvolvimento do trabalho.

Ao técnico Ricardo Natalino pela colaboração durante todo o trabalho e pelas brincadeiras.

A todos que de alguma forma contribuíram para realização deste trabalho.

## **BIOGRAFIA**

GISELE MENDES, filha de Bernardino Batista Mendes Filho e Márcia Fátima Almeida Mendes, nasceu em Oliveira, Minas Gerais, em 14 de dezembro de 1980.

Em março de 2001 iniciou o Curso de Licenciatura em Química na Universidade Federal de São João Del Rei, diplomando-se em julho de 2005.

Em agosto de 2005 ingressou no programa de Pós-Graduação em Agroquímica, área de concentração Química Analítica, em nível de mestrado, na Universidade Federal de Viçosa, MG, submetendo-se à defesa de dissertação em julho de 2007.

## SUMÁRIO

RESUMO .....	x
ABSTRACT .....	xii
1. Introdução.....	1
2. Revisão Bibliográfica.....	5
2.1. Especificação de arsênio.....	5
2.2. Métodos instrumentais para determinação de arsênio.....	6
2.3. Espectrometria de absorção atômica associada a gerador de hidretos.....	7
2.4. A geração de hidretos .....	9
2.4.1. Reação de geração de hidretos voláteis.....	9
2.5. O transporte das espécies voláteis: transporte direto versus coleta.....	10
2.6. Atomização e detecção.....	10
2.7. Espectrometria de absorção atômica (AAS).....	10
2.7.1. Atomização em tubo de quartzo aquecido externamente.....	10
2.8. Mecanismos de atomização.....	11
2.9. Tecnologias para remoção de arsênio.....	12
2.10. Processos oxidativos avançados.....	12
2.10.1 Sistemas Homogêneos.....	14
2.10.1.2. Ozônio.....	14
2.10.1.3. O <sub>3</sub> /UV.....	15
2.10.1.4. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / UV.....	16
2.10.1.5. Fenton(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> ).....	16
2.10.1.6. Foto- Fenton ( H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> /UV).....	18
2.10.2 Sistema heterogêneo.....	19

2.10.2.1.	TiO <sub>2</sub> /UV.....	19
2.10.3	O Dióxido de Titânio.....	22
2.10.3.1.	Aplicações e limitações.....	24
3.	Parte Experimental .....	26
3.1.	Coleta e preservação das amostras de água.....	26
3.2.	Caracterização físico-química das amostras de água.....	27
3.3.	Reagentes e soluções .....	27
3.3.1	Soluções utilizadas na especificação de arsênio.....	28
3.3.1.1.	Solução estoque de As(III) 1000 mg L <sup>-1</sup> .....	28
3.3.1.2.	Solução de hidróxido de potássio 20% (m/v).....	28
3.3.1.3.	Solução de ácido sulfúrico 1%(v/v).....	28
3.3.1.4.	Solução de ácido clorídrico 6,0 mol L <sup>-1</sup> .....	28
3.3.1.5.	Solução de hidróxido de sódio 0,5000% (m/v).....	29
3.3.1.6.	Solução de tetraborohidreto de sódio 0,6% (m/v).....	29
3.3.1.7.	Solução de KI 10% (m/v).....	29
3.3.1.8.	Solução tampão citrato pH 4,5.....	29
3.3.2	Soluções empregadas para determinação de oxigênio dissolvido.....	29
3.3.2.1.	Solução de sulfato manganoso.....	29
3.3.2.2.	Solução de iodeto de azida sódica.....	30
3.3.2.3.	Solução de tiosulfato de sódio 0,025 M....	30
3.3.2.4.	Solução indicadora de amido.....	30
3.3.3	Soluções empregadas para determinação de nitrato....	30
3.3.3.1.	Preparo da solução estoque de nitrato 100 mg L <sup>-1</sup> .....	30
3.3.3.2.	Solução de ácido clorídrico 1,0 mol L <sup>-1</sup> .....	30

3.3.4	Soluções utilizadas para determinação de cloreto .....	31
3.3.4.1.	Solução indicadora de cromato de potássio.....	31
3.3.4.2.	Solução de $\text{Ag}(\text{NO}_3)$ $0,0141\text{mol L}^{-1}$ .....	31
3.3.4.3.	Solução padrão de $\text{NaCl}$ ( $0,0141\text{ mol L}^{-1}$ )..	31
3.3.5	Soluções utilizadas para determinação de fosfato.....	31
3.3.5.1.	Solução reativa.....	31
3.3.5.2.	Solução de ácido ascórbico.....	32
3.3.5.3.	Solução padrão de fósforo ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) $100,0\text{ mg L}^{-1}$ .....	32
3.3.6	Soluções utilizadas para análises de DQO.....	32
3.3.6.1.	Solução oxidante.....	32
3.3.6.2.	Solução de catálise.....	32
3.3.6.3.	Preparo da solução padrão de biftalato $2000\text{ mg de O}_2\text{ L}^{-1}$ .....	33
3.4.	Determinação de Oxigênio dissolvido.....	33
3.5.	Determinação de Cloreto.....	33
3.6.	Determinação de Nitrato.....	33
3.7.	Determinação de Fosfato.....	34
3.8.	Demanda Química de oxigênio (DQO).....	34
3.9.	Especiação de arsênio.....	35
3.10.	Determinação do Limite de detecção.....	36
3.11.	Determinação do Limite de quantificação.....	36
3.12.	Fotoreator de fluxo anular.....	36
3.12.1	Construção e funcionamento do fotoreator.....	36
3.13.	Processo de oxidação e remoção de arsênio das amostras de água.....	38
3.13.1	Influência da concentração da suspensão de $\text{TiO}_2$ na oxidação de $\text{As}(\text{III})$ .....	39

3.13.2	Influência do tempo exposição da amostra à radiação UV e TiO <sub>2</sub> por um tempo de 4 horas.....	39
3.13.3	Influência do pH na oxidação de As(III).....	39
3.13.4	Influência da exposição da amostra à radiação UV e TiO <sub>2</sub> por um tempo de 30 minutos.....	39
3.13.5	Efeito do oxigênio dissolvido na oxidação do As(III).....	39
3.13.6	Adsorção de arsênio no filme de TiO <sub>2</sub> .em 30 minutos de ensaio.....	40
3.13.7	Influência da concentração inicial de As (III) .....	40
3.13.8	Avaliação da durabilidade do filme de TiO <sub>2</sub> .....	40
3.14.	Aplicação da fotocatalise heterogênea e remoção de arsênio em amostras de águas coletadas na região do Quadrilátero - MG.....	40
3.15.	Tratamento dos resíduos contendo arsênio.....	41
4.	Resultados e discussão .....	42
4.1.	Influência da concentração da suspensão de TiO <sub>2</sub> na oxidação de As(III).....	42
4.2.	Influência do tempo de exposição da amostra à radiação UV e TiO <sub>2</sub> por um tempo de 4 horas.....	44
4.3.	Influência do pH na oxidação de As(III).....	45
4.4.	Influência do tempo de exposição da amostra à radiação UV e TiO <sub>2</sub> por um tempo de 30 minutos.....	48
4.5.	Efeito da radiação UV na oxidação do As(III).....	49
4.6.	Efeito do oxigênio dissolvido na oxidação do As(III).....	51
4.7.	Adsorção de arsênio no filme de TiO <sub>2</sub> em 30 minutos de ensaio.....	52
4.8.	Influência da concentração inicial de As(III).....	54
4.9.	Avaliação da durabilidade do filme de TiO <sub>2</sub> na superfície interna do fotoreator.....	57
4.10.	Influência da concentração de ferro na remoção de As.....	58
4.11.	Caracterização física e química das amostras de águas.....	62

4.12	Aplicação do processo de oxidação e remoção de arsênio das amostras de águas .....	68
4.13	Adição de As(III) às amostras naturais.....	68
5.	Conclusões.....	72
6.	Referências Bibliográficas .....	74

## RESUMO

MENDES, Gisele, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2007.  
**Fotocatálise heterogênea na oxidação de arsênio e sua remoção de águas da região do Quadrilátero Ferrífero - MG.** Orientador: Carlos Roberto Bellato. Co-orientadores: Maurício Paulo Ferreira Fontes e Antônio Augusto Neves.

A contaminação por arsênio em águas tem sido reportada em várias partes do mundo. O elemento pode ser encontrado sob as formas orgânicas e inorgânicas. As espécies de As(III) e As(V) são as de maiores toxicidade e riscos à saúde, comparada às espécies orgânicas. Atualmente, a concentração máxima permitida de arsênio em água potável é de  $10 \mu\text{g L}^{-1}$ . O presente trabalho teve como objetivo o desenvolvimento e aplicação de um método para a remoção de arsênio de águas superficiais e subterrâneas, utilizando Processo Oxidativo Avançado (POA) para oxidação da espécie trivalente e posterior adsorção de As(V) em hidróxido de ferro. Como processo oxidativo, foi empregado a Fotocatálise Heterogênea com  $\text{TiO}_2$  imobilizado na superfície interna de um fotoreator anular de fluxo ascendente que utiliza como fonte de radiação uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W. A determinação das concentrações de As(III) e As(V) foram monitoradas pelo método de espectrometria de absorção atômica com gerador de hidretos. Os resultados obtidos mostraram que a concentração de  $\text{TiO}_2$  ótima para oxidação de uma solução de As(III)  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$  foi de 10% (m/v) em um tempo de 30 minutos. O pH de trabalho foi 7,0, próximo do valor encontrado nas amostras de águas naturais. A taxa de oxidação do As(III) quando utilizados: radiação UV e  $\text{TiO}_2$ ; somente radiação UV e ausência de radiação UV e de  $\text{TiO}_2$ , promoveram taxas de oxidação de 90, 78 e 20%, respectivamente. Pôde-se verificar que o filme de  $\text{TiO}_2$  apresentou boa resistência e durabilidade, mostrando que após terem sido realizados 12 experimentos de 30 minutos (durante 6 horas), não apresentou alteração na eficiência de oxidação. As amostras, após o tratamento oxidativo no fotoreator, apresentaram concentrações de As(V) nove vezes maior que o As(III), sendo uma das vantagens do processo oxidativo, pois o As(V) é 60 vezes menos tóxico que o As(III). Em um processo subsequente

à oxidação, o arsenato foi removido da solução empregando-se  $50,0 \text{ mg L}^{-1}$  de Fe(III), seguida pela filtração do precipitado formado, o que proporciona remoções superiores a 99%. Os processos de oxidação, coagulação e adsorção em hidróxidos de ferro foram aplicados em amostras de águas de minas, bicas, torneira de uma residência e de um rio da cidade de Ouro Preto, situada no Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais. Após os tratamentos, as concentrações de arsênio ficaram inferiores ao limite de detecção da técnica de Absorção Atômica com Geração de Hidretos, que é de  $0,2 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ , tornando-as próprias para o consumo humano.

## ABSTRACT

MENDES, Gisele, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa. July, 2007.  
**Heterogeneous photocatalysis in oxidation the arsenic and its removal of waters in the Quadrilátero Ferrífero - MG region.** Adviser: Carlos Roberto Bellato. Co-Advisers: Maurício Paulo Ferreira Fontes e Antônio Augusto Neves.

The contamination for Arsenic in waters has been reported in some parts of the world. The element can be found either in organic and inorganic forms. The species of As(III) and As(V) presents higher toxicity and risks to the human health compared to the organic species. Presently, the allowed maximum concentration of As for drinking waters is  $10 \mu\text{g L}^{-1}$ . This study had as objective development of a method and application to removal arsenic of superficial and underground waters, using Advanced Oxidative Process (AOP) for oxidation of the trivalent species and after that adsorption of As(V) in iron hydroxide. As an oxidative process was used a heterogeneous photocatalysis in the internal surface of a photoreactor. As a radiation source was used a mercury vapor light bulb of 125 W. The determination of the As(III) and As(V) concentrations had been monitored by the method of spectrometry of atomic absorption with a hydride generator. The results showed that the best concentration of titanium dioxide for oxidation of a As(III)  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$  solution was 10% (m/v) in 30 minutes. The pH of work was 7,0 next to the value found in the natural water samples. The oxidation rate of As(III) when used: radiation UV and  $\text{TiO}_2$ , only radiation UV and absence of radiation UV and  $\text{TiO}_2$ , had promoted taxes of oxidation of 90, 78 and 20%, respectively. It was verified that the  $\text{TiO}_2$  film presented a good resistance and durability, showing that after 12 experiments of 30 minutes during 6 hours, it did not present modification in the oxidation efficiency. The samples, after the oxidative treatment in the photoreactor, had presented concentrations of As(V) nine times bigger than As(III). That is one of the advantages of the oxidative process, because As(V) is 60 times less toxic than As(III). In a subsequent process oxidation, the arsenate was removed of the solution using  $50,0 \text{ mg L}^{-1}$  of iron, followed for precipitate formed filtration, what

provides superior removals 99%. The processes of oxidation, coagulation and adsorption in iron hydroxides were applied in water samples of mines, pipes, house's tap and a river of the Ouro Preto city, situated in the Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais. After treatments, the Arsenic concentrations had been lower than the detection limit of the technique of Atomic Absorption with the Hydrides Generation, that is  $0,2 \mu\text{g L}^{-1}$ , becoming them proper for the human use.

## 1. INTRODUÇÃO

O arsênio é um elemento onipresente, encontrado na atmosfera, solos e rochas, águas naturais e organismos. Sua mobilidade ocorre através da combinação de processos naturais tais como reações de degradação, atividades biológicas e emissões vulcânicas bem como através de atividades antropogênicas. A maior parte dos problemas ambientais do arsênio são resultantes da mobilização sob condições naturais. Todavia, o homem tem um impacto adicional importante através das atividades de mineração, combustão de combustíveis fósseis, uso de pesticidas e herbicidas arseniais e o uso de arsênio como aditivos em ração principalmente na criação de aves (SMEDLEY & KINNIBURGH, 2002).

Pertencente ao grupo dos metalóides de elementos que apresentam algumas propriedades metálicas, coexiste na natureza com outros metais como Fe, Cu, Ni, Zn, etc., sulfetos ou óxidos minerais (MONDAL et al., 2006). Ocorre no ambiente numa variedade de formas químicas, incluindo orgânicas e inorgânicas. A forma predominante de arsênio inorgânico em ambientes aquáticos e oxidantes é o arsenato [As(V) na forma de  $H_3AsO_4$ ,  $H_2AsO_4^-$ ,  $HAsO_4^{2-}$  e  $AsO_4^{3-}$ ] e o arsenito [As(III) na forma de  $H_3AsO_3$  e  $H_2AsO_3^-$ ] em ambientes redutores (OREMLAND e STOLZ, 2003). As formas de arsênio orgânicas podem ser produzidas pela atividade biológica, principalmente na superfície da água, mas raramente são quantitativamente importantes (SMEDLEY & KINNIBURGH, 2002).

Seus efeitos tóxicos produzem impactos à saúde após a exposição via inalação ou ingestão de alimentos e de água variando de letais agudos a crônicos, podendo afetar diversos órgãos como a pele, sistemas cardiovasculares, respiratórios, reprodutivos, gastrintestinais e nervosos (USEPA, 2001).

Os compostos do arsênio apresentam diferentes toxicidades dependendo da forma química. A toxicidade dos compostos arseniais diminuem da seguinte forma: arsina (-3), derivados orgânicos da arsina, arsênio inorgânico (+3), arsênio orgânico (+3), arsênio inorgânico (+5), compostos orgânicos pentavalentes (+5) e compostos de arsênio e arsênio

elementar (AZEVEDO & CHASIN, 2003). Segundo BARRA et al (2000), a toxicidade do As (III) é cerca de 60 vezes maior que a do As(V).

Diante dos riscos evidentes de acumulação e os efeitos toxicológicos crônicos do As em água potável, os limites recomendados e regulados por algumas autoridades estão sendo reduzidos. A OMS (Organização Mundial de Saúde) e CNSPM (Comitê Nacional de Saúde e Pesquisa Médica), Austrália, em 1996 têm recomendado nível de contaminação máximo (NCM) de arsênio em águas de beber de 10 e 7  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente (NHMCR, 1996). O NCM de arsênio em água de beber também foi reduzida de 50 para 10  $\mu\text{g L}^{-1}$  pela Comissão Européia em 2003 (European Commission Directive, 1998). Os Estados Unidos decidiram implementar o NCM recomendado pela OMS para água de beber (EPA, 1998). No Brasil, a concentração máxima permitida é de 10  $\mu\text{g L}^{-1}$  (Portaria 518/2004 Ministério da Saúde e CONAMA 357/2005).

Um grande número de aquíferos em várias partes do mundo têm sido identificados com problemas de contaminação por arsênio com limites superiores aos estabelecidos. As ocorrências mais notáveis estão em locais como Argentina, Bangladesh, Chile, Índia, México, Taiwan, Vietnã e algumas partes dos Estados Unidos, etc, incluindo fontes naturais bem como fontes de mineração (SMEDLEY & KINNIBURGH, 2002).

No Brasil as fontes naturais de contaminação por As identificadas até o momento estão relacionadas às rochas que hospedam depósitos auríferos sulfetados como Morro Velho, Cuiabá, Raposos, São Bento, Passagem, situados no Quadrilátero Ferrífero, MG. Outros depósitos auríferos que merecem menção são os de Morro do Ouro (Paracatu, MG), Fazenda Brasileiro (Teofilândia-Ba), e Mina-II (Crixás, Go). No vale do Ribeira (SP), foram encontradas concentrações anômalas de As nos sedimentos relacionados com depósitos auríferos do Piririca (FIGUEIREDO et al., 2000). As fontes antropogênicas de As já identificadas no Brasil são pontuais e estão relacionadas com atividades de mineração e refino de minério de alguns dos depósitos supracitados, como os situados no Quadrilátero Ferrífero (BORBA, 2000) e também uma planta metalúrgica dedicada ao refino de zinco no estado do Rio de Janeiro, onde foram encontrados

elevados valores de As em sedimentos da baía de Sepetiba (MAGALHÃES et al., 2001).

No município de Ouro Preto o abastecimento público é feito através da captação de água superficial, de nascentes e águas subterrâneas provenientes de antigas minas de ouro. As populações dessas localidades também coletam água de pequenas nascentes nas encostas de morros, principalmente nos distritos distantes da sede do município.

A utilização da água subterrânea no abastecimento público pode vir a ser uma alternativa atraente em virtude da qualidade geralmente superior quando comparada com as águas superficiais, em relação à contaminação por esgotos domésticos e até mesmo industriais, e também por sofrerem uma influência menor da sazonalidade pluviométrica que pode restringir o volume de água captado superficialmente. Entretanto, em alguns locais do Quadrilátero Ferrífero existe a possibilidade da ocorrência de As nas águas subterrâneas, o que torna estas águas impróprias para o consumo humano sem um tratamento específico para a remoção do As (BORBA et al., 2004).

No tratamento de águas, o As(V) pode ser removido pela precipitação com sais de ferro (III) e subsequente filtração do precipitado gerado. O As (V) é adsorvido na superfície do precipitado de hidróxido de ferro (III). A remoção de As(III) da água é mais difícil, uma vez que a capacidade de deste formar ligação com ferro(III) é muito menor (NENOV et al., 1993). Dessa forma, o As(III) deve ser oxidado a As(V) e em seguida removido com sais de ferro (III). A oxidação pode ser realizada por oxidantes tais como oxigênio, ozônio, reagente fenton, peróxido UV, permanganato ou dióxido de manganês sólido (WHO, 2001).

Entre os processos de descontaminação ambiental que estão sendo desenvolvidos, os chamados “Processos Oxidativos Avançados” (POA) vêm atraindo grande interesse por serem mais sustentáveis em longo prazo. São baseados na formação de radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), agente altamente oxidante. Devido à sua alta reatividade ( $E^\circ = 2,8 \text{ V}$ ) os radicais hidroxila podem reagir com uma grande variedade de classes de compostos promovendo a sua total mineralização para compostos inócuos como água e  $\text{CO}_2$  (NOGUEIRA & JARDIM, 1997).

Dentre os POA destaca-se a fotocatalise heterogênea, processo que envolve reações redox induzidas pela radiação, na superfície, de semicondutores minerais (catalisadores) como, por exemplo, o  $\text{TiO}_2$ . Alguns trabalhos relacionados à oxidação fotocatalítica de arsenito a arsenato têm sido realizados utilizando  $\text{TiO}_2$  em suspensão por ser considerada técnica efetiva e ambientalmente aceita para remediação de águas contaminadas por arsênio (BINSSEN et al., 2001, RYU & CHOI, 2004). Porém, a separação e reuso do pó de  $\text{TiO}_2$  da água tratada é limitado para essa aplicação (ZHANG & ITOH, 2006).

O presente trabalho teve como objetivo o desenvolvimento e aplicação de um método para a remoção de arsênio de águas superficiais e subterrâneas, utilizando Processo Oxidativo Avançado (POA) para oxidação da espécie trivalente e posterior adsorção de  $\text{As(V)}$  em hidróxido de ferro. Como processo oxidativo, foi empregado a Fotocatalise Heterogênea com  $\text{TiO}_2$  imobilizado na superfície interna do fotoreator.

Os objetivos específicos deste trabalho foram: avaliar o procedimento de impregnação do  $\text{TiO}_2$  na superfície do fotoreator; estudar o processo de fotocatalise heterogênea na oxidação de  $\text{As(III)}$ , empregando como fonte de radiação a lâmpada de vapor de mercúrio; avaliar o tempo de eficiência da superfície imobilizada com  $\text{TiO}_2$  na oxidação de arsênio; caracterizar física e quimicamente as amostras de águas superficiais e subterrâneas e, aplicar o processo de remoção em amostras de águas coletadas na região do Quadrilátero Ferrífero – MG.

## 2. Revisão Bibliográfica

### 2.1 - Especificação de arsênio

Especificação é a determinação da concentração das diferentes formas químicas de um elemento numa matriz, sendo que estas espécies, juntas, constituem a concentração total do elemento na amostra. No caso de ingestão de água contaminada com arsênio, a especificação é muito importante para conhecer as formas químicas envolvidas no metabolismo: o As(III), As(V), compostos ácido monometilarsônico (MMA) e o ácido dimetilarsínico (DMA), e a presença de outros compostos com baixa toxicidade (arsenobetaína, arsenocolina e outros) (AZEVEDO & CHASIN, 2003).

Tem sido relatado que a determinação da concentração de arsênio total é insuficiente para as considerações clínicas e ambientais (GONG et al., 2002). As propriedades físicas, químicas e biológicas são dependentes da forma química em que o elemento está presente. Por exemplo, a medida da concentração total de arsênio, não indica os verdadeiros níveis de cada espécie individualmente (BURGUERA & BURGUERA, 1993).

O aperfeiçoamento de técnicas analíticas tem contribuído para o entendimento da biogeoquímica, toxicidade e metabolismo do arsênio. Estas técnicas têm fornecido informações sobre a exposição da biomassa e o ciclo natural do arsênio no ambiente. Estudos de especificação de arsênio podem auxiliar na elaboração mais exata da determinação de taxas de impactos ambientais e riscos a saúde (GONG et al., 2002).

As técnicas de separação e detecção usadas nas análises de arsênio podem ser seguras dependendo do processo de amostragem usado. Instabilidade das espécies durante a amostragem, estocagem, e pré-tratamento são muito importantes e devem ser consideradas bem como o conhecimento da estabilidade das espécies examinadas sobre diferentes condições. Espécies da amostra podem ser convertidas de uma forma a outra ou perdidas (GONG et al., 2001). Condições ótimas de estocagem e máxima duração de estocagem sem o risco de transformação de espécies

devem ser determinadas. Se a distribuição original das espécies na amostra é destruída, os resultados da análise de especiação serão questionados. Em águas superficiais, o arsenato As(V) é mais comumente encontrado como forma predominante das espécies de arsênio solúveis na água. Porém, os processos usados para manipulação e análise podem resultar na oxidação de As(III) a As(V). As mudanças nas condições da amostra do campo para o ambiente de laboratório podem conduzir a alterações das espécies químicas da amostra original (GONG et al., 2002).

## **2.2 - Métodos instrumentais para determinação de arsênio**

Numerosos métodos instrumentais têm sido desenvolvidos para determinação de arsênio total ou formas metiladas e inorgânicas em solos e sedimentos, água, ar e tecidos e fluidos biológicos. Dentre eles, os mais usados incluem métodos eletroquímicos (EQ) (CARVALHO et al., 2004) espectrometria de absorção atômica (EAA) principalmente acoplado à geração do hidretos (GH-EAA) (MACAROVCHA et al., 2007) sistemas de injeção contínuos de fluxo (IF), espectrometria de emissão atômica (EEA), geralmente com plasma indutivamente acoplado (PIA) (GONG et al., 2006) ou espectrômetro de massa (EM) (HWANG et al., 1994), espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (EAAFG) (MICHON et al., 2007) espectrometria de absorção atômica eletrotérmica ETAAS (SERAFIMOVSKI et al., 2006), eletroforese capilar (SCHLEGEL et al., 1996) etc. Combinações em linha de algumas técnicas de separação (por exemplo, CLAE) com a maioria de métodos de detecção sensíveis (AAS ou PIA) parecem ser altamente bem sucedidas e mais baixos limites de detecção obtidos, especialmente se GH for utilizado antes da detecção (BURGUERA & BURGUERA, 1993).

### 2.3 - Espectrometria de absorção atômica associada a gerador de hidretos

A geração de hidretos fundamenta-se na conversão do analito em um hidreto gasoso, transportado ao sistema de atomização por um gás inerte (MORETO, 2001). O gerador de hidretos é, talvez, o mais popular método de derivatização usado para detecção de arsênio. O marco na geração química de vapor é o trabalho de Holak (HOLAK, 1969 citado por HUNG et al., 2004), onde o arsênio foi reduzido a arsina pela adição, à amostra ácida, de Zn metálico, e esta transportada para a chama de um aparelho de absorção atômica. O ganho de sensibilidade observado resulta da maior eficiência de transporte do analito, em comparação com a nebulização pneumática, uma vez que toda a arsina formada pode, em princípio, alcançar o atomizador, carregada por um fluxo de gás argônio ou nitrogênio e também pelo próprio gás hidrogênio gerado na reação (NAKAHARA, 1983 citado por TAKASE et al., 2002).

Agentes redutores como  $\text{NaBH}_4$  e  $\text{KBH}_4$  têm sido utilizados para conversão das amostras para formas voláteis (HOWARD, 1997). O processo de geração de hidretos pode também ser usado para determinação de As(III) e As(V), baseados no fato de que o As(III) reage com tetraborohidreto a valores de pH mais alto que As(V). Assim, o tetraborohidreto age como agente redutor para As(V) bem como fonte de hidretos. A inclusão do gerador de hidretos em linha aumenta a sensibilidade de detecção e reduz a possibilidade de interferências de matriz da amostra. O gerador de hidretos baseado na introdução da amostra é particularmente benéfica à detecção por chama onde as interferências tinham sido previamente o maior problema devido à dispersão da matriz da amostra (KARTHIHEYAN & HIRATA, 2003). Limites de quantificação ao nível de  $\mu\text{g L}^{-1}$  podem ser alcançados, normalmente suficientes para análise de amostras de interesse ambiental, clínico ou tecnológico.

Entre as principais vantagens e características da técnica de geração química de vapor estão:

(i) como, geralmente, apenas o analito forma a espécie volátil, este passa a ser o único componente da amostra a ser transferido para a célula

de atomização, ou seja, há a sua separação prévia da matriz, ocorrendo a atomização em um ambiente mais livre de concomitantes, evitando as possíveis interferências que poderiam vir a ser por eles aí causadas;

(ii) é um sistema de introdução da amostra mais eficiente do que aqueles baseados na nebulização pneumática convencional, sendo que o transporte do vapor químico formado, embora dependendo do rendimento da reação, da eficiência da purga e do transporte ao atomizador, pode atingir cerca de 100%;

(iii) apresenta melhores limites de detecção, pois a maior eficiência de transporte leva à maior sensibilidade e daí a melhores limites de detecção; ao mesmo tempo, o confinamento do vapor atômico no volume definido pela célula de quartzo aumenta a densidade de átomos no caminho ótico, assim como seu tempo de residência e a eficiência de atomização pode alcançar 100%;

(iv) a leitura pode se dar por qualquer dos métodos de espectrometria atômica, absorção, emissão atômica, ICP-MS;

(v) pode ser acoplada a sistemas que exploram a especiação

(vi) é passível de automação (NAKAHARA, 1991).

Por outro lado, entre suas limitações podem-se incluir:

(i) a suscetibilidade a interferências por concomitantes existentes na solução de leitura, que possam impedir a reação de geração de vapor, ou sua purga eficiente da solução;

(ii) a cinética de geração de vapor pode ser afetada por fatores físicos associados à solução (densidade, viscosidade, volume, etc), de tal modo que, em alguns casos, pode ser necessário um dispositivo de coleta antes da introdução das espécies voláteis na fonte ou no atomizador, para compensar essas influências;

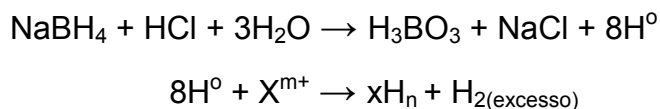
(iii) o pH e as concentrações dos reagentes podem ser críticos para alguns elementos

(iv) os estados de oxidação ou a forma do analito podem ser críticos (YAN & NI, 1994).

## 2.4 - A geração de hidretos

### 2.4.1 - Reação de geração de hidretos voláteis

O processo de determinação espectrométrica por geração química de vapor pode ser dividido em três etapas: a geração da espécie volátil, ou seja, a reação química propriamente dita, o transporte da espécie volátil para a célula de atomização (que inclui também sua expulsão da solução) e a atomização. Focando-se, inicialmente, a geração da espécie volátil, e aí apenas a produção de hidretos, vários reagentes foram sugeridos. Mais adequado, portanto, mostrou-se o uso do  $\text{NaBH}_4$  (BRAMAN et al., 1972 citado por TAKASE et al., 2002), sendo a redução efetivada de acordo com as seguintes reações:



onde m pode ser ou não igual a n e X é o elemento de interesse.

O  $\text{NaBH}_4$  foi inicialmente utilizado sólido, na forma de drágea. Entretanto, a introdução de um sólido no meio reacional representa alta concentração localizada de reagente, o que é indesejável (supersaturação relativa), gerando sinais pouco reprodutivos e de perfil irregular. Uma solução de  $\text{NaBH}_4$  em meio alcalino (de modo a estabilizá-la), recém-preparada, é mais eficiente e a maior reprodutibilidade observada associa-se à reação em meio homogêneo, com cinética de reação mais definida, além de possibilitar a automação. A concentração do tetrahidroborato de sódio deve ser otimizada para o elemento de interesse, assim como para o equipamento utilizado. Este redutor é hoje o mais amplamente empregado para a geração de hidretos, tanto para sistemas em batelada, como por injeção em fluxo, qualquer que seja o método posterior de detecção (TAKASE et al., 2002).

## **2.5 - O transporte das espécies voláteis: transporte direto versus coleta**

Pode-se dividir os processos de transporte em dois modos: a transferência direta e a coleta. No modo de transferência direta, as espécies voláteis são transportadas diretamente para o atomizador. No modo de coleta, as espécies voláteis vão sendo retidas em uma armadilha, colocada entre o frasco de reação e o atomizador, até que o processo tenha se completado. Posteriormente, as espécies assim retidas são liberadas e transportadas para a célula de leitura (TAKASE et al, 2002).

## **2.6 - Atomização e detecção**

O gerador de hidretos tem sido muito utilizado acoplados à absorção atômica, fluorescência atômica, emissão atômica e espectrometria de massa para determinação de arsênio ao nível de traços (GONG et al., 2002).

A mais popular tem sido a espectrometria de absorção atômica, tendo em vista que os espectrômetros de absorção atômica encontram-se disponíveis na maioria dos laboratórios (TAKASE et al., 2002).

## **2.7 - Espectrometria de absorção atômica (AAS)**

### **2.7.1 - Atomização em tubo de quartzo aquecido externamente**

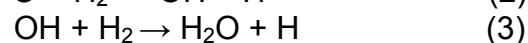
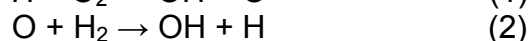
Um grande avanço foi dado na determinação dos metais dos grupos 14, 15 e 16 quando atomizadores eletrotérmicos foram empregados alternativamente à chama. A vantagem do emprego de atomizadores desse tipo é o aumento da sensibilidade devido a um maior tempo de residência da espécie no caminho óptico, e a diminuição da absorção de fundo dos gases provenientes da chama. Atualmente, os atomizadores são constituídos de quartzo, aquecido externamente na HGAAS (CHU et al., 1979 citado por MORETTO, 2001).

O desenho consiste de um tubo com formato de T, alinhado no caminho óptico, com o braço central servindo de passagem ao hidreto e ao gás carreador para o interior da parte aquecida do tubo. O aquecimento é

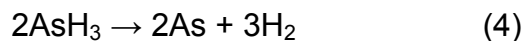
externo, realizado por uma chama ou através de uma manta resistora que o envolve. As duas saídas do tubo são simplesmente abertas, ou fechadas com janelas óticas. Para a melhor sensibilidade, é necessária uma concentração mínima de oxigênio no interior do atomizador. Esta concentração depende da natureza do hidreto e da temperatura da célula de atomização: quanto maior a temperatura, menor a concentração de oxigênio necessária. Em menores temperaturas, o oxigênio, geralmente já presente no sistema como um contaminante, pode não ser suficiente para alcançar a sensibilidade ótima e, então, pode ser necessário um aporte extra deste gás. As vantagens deste atomizador em relação à chama é a eliminação da absorção de fundo e ruído a ela inerentes, e maior sensibilidade, devido ao confinamento e maior tempo de residência da nuvem atômica no caminho ótico, levando, assim, a limites de detecção da ordem de  $\text{ng L}^{-1}$  (TAKASE et al., 2002).

## 2.8 - Mecanismos de atomização

De acordo com cálculos termodinâmicos, as únicas espécies gasosas que podem ser esperadas em temperaturas abaixo de  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  são moléculas dímeras e não átomos. Assim, acredita-se que a atomização dos hidretos gasosos no tubo de quartzo aquecido é mediada por átomos de hidrogênio livres, ao invés da decomposição térmica. Sabe-se, por outro lado, que não se obtém sinal de atomização do As quando a arsina é introduzida em uma célula de quartzo aquecida, em uma atmosfera contendo apenas o gás inerte, isto é, na ausência de hidrogênio (WELZ & MELCHER, 1983 citado por TAKASE et al., 2002). Embora o mecanismo de formação de radicais H não seja bem entendido, traços de oxigênio parecem desempenhar um papel importante na geração desses radicais, de acordo com as seguintes reações:



O mecanismo de atomização do hidreto ocorre via interação dos hidretos com os radicais H. Outros mecanismos propostos para atomização do AsH<sub>3</sub> catalisados pelos radicais H e OH.



## 2.9-Tecnologias para remoção de arsênio

Numerosas tecnologias têm sido desenvolvidas para remoção de arsênio em águas. Estas tecnologias incluem troca iônica, alumina ativada, osmose reversa, coagulação/filtração, eletrólise reversa e oxidação/filtração (EPA, 2005). Os processos convencionais de remoção geralmente envolvem um pré tratamento de oxidação do As(III) seguido pela adsorção ou coprecipitação do As(V) formado usando adsorventes ou coagulantes. No presente trabalho, enfocam-se os chamados processos oxidativos avançados (POA) para oxidação do As (III) a As(V) que é menos solúvel e menos tóxico.

## 2.10 - Processos oxidativos avançados

Os processos oxidativos avançados (POAs) são novos métodos utilizados para acelerar a oxidação não seletiva e destruição de uma grande variedade de substâncias orgânicas resistentes às tecnologias convencionais. Os POAs são baseados em processos físico-químicos que produzem “em situ” espécies de poder transitório, principalmente radicais hidroxil (OH<sup>•</sup>), usando formas químicas e/ou outras formas de energia que convertem a matéria orgânica a CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e sais minerais inócuos (AUGUGLIARO et al., 2007). Esses radicais têm potencial de oxidação de 2,8 V versus eletrodo padrão de hidrogênio, menor apenas que a do Flúor, que é de 3,03 V (tabela 1), conferindo-lhe baixa seletividade na oxidação da maioria dos compostos (DOMÈNECH et al, 2001).

**Tabela 1:** Potencial redox de alguns oxidantes

<b>Espécie</b>	<b>Potencial redox (V)</b>
Flúor	3,03
Radical hidroxila	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de hidrogênio	1,78
Permanganato	1,68
Dióxido de cloro	1,57
Cloro	1,36
Iodo	0,54

FONTE: TITUS et al., 2004.

Vários processos de produção de radical hidroxila ( $\text{OH}^\bullet$ ) têm sido estudados, geralmente utilizando ozônio, peróxido de hidrogênio, fotocatalise e o reagente fenton (FREIRE et al., 2000).

Os POA dividem-se em sistemas heterogêneos e homogêneos, onde radicais são gerados com ou sem irradiação ultravioleta (SANTANA et al., 2003):

**Homogêneos:** ausência de catalisadores na forma sólida.

**Heterogêneos:** presença dos catalisadores, substâncias que aumentam a velocidade da reação para se atingir o equilíbrio químico sem sofrerem alteração química; as reações feitas na presença de tais substâncias são chamadas reações catalíticas (TEIXEIRA & JARDIM, 2004).

A classificação desses processos, considerando a presença de catalisadores na forma sólida e iluminação, é representada na tabela 2:

**Tabela 2:** Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados

	<b>COM IRRADIAÇÃO</b>
	O <sub>3</sub> /UV <sup>a</sup>
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV
	FEIXE DE ELÉTRONS
	US <sup>b</sup>
<b>SISTEMAS HOMOGÊNEOS</b>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /US
	UV/US
	<b>SEM IRRADIAÇÃO</b>
	O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	O <sub>3</sub> /HO <sup>-</sup>
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> (FENTON)
	<b>COM IRRADIAÇÃO</b>
	TiO <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> /UV
<b>SISTEMAS HETEROGÊNEOS</b>	TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV
	<b>SEM IRRADIAÇÃO</b>
	ELETRO-FENTON

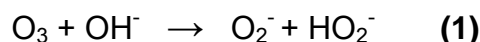
<sup>a</sup> ultra violeta, <sup>b</sup> ultra som, FONTE: TEIXEIRA e JARDIM, 2004.

### 2.10.1 - Sistemas Homogêneos

#### 2.10.1.2 – Ozônio

O ozônio é um poderoso agente oxidante ( $E^{\circ} = 2,08 \text{ V}$ ), quando comparado a outros agentes, tais como H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ( $E^{\circ} = 1,78\text{V}$ ), pode reagir com várias classes de compostos através de reações diretas (eletrofílica ou por cicloadição) e indiretas por meio de radical hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ) livre formado pela

decomposição do ozônio (LEGUBE et al.; 1999), segundo as equações **1** e **2**:



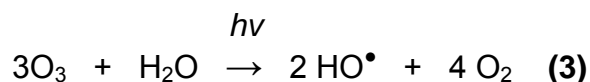
A reação indireta é muito mais eficiente porque o potencial de oxidação do radical hidroxila ( $E^\circ = + 3,06 \text{ V}$ ) é mais elevado que o do ozônio molecular ( $E^\circ = + 2,07 \text{ V}$ ), podendo assim promover uma oxidação mais energética. Além do mais, as reações com ozônio molecular tendem ser seletivas (ataque a centros nucleofílicos), enquanto que os radicais hidroxila, como a maioria das reações radicalares, não reagem seletivamente (STOCKINGER et al.; 1995). Desta forma, o emprego do ozônio por via indireta é muito mais versátil, sendo a tendência apresentada na literatura recente (FREIRE et al.;2000).

### 2.10.1.3 - O<sub>3</sub>/UV

O efeito provocado pela ação conjunta do ozônio com radiação UV tem sido amplamente estudado, pois se torna interessante à medida que coexistem 3 processos de degradação: a fotólise direta, a ozonização direta e a oxidação por radicais hidroxila, que geram reações rápidas e não seletivas (BELTRÁN et al.; 1994).

Essa conversão começa com a fotólise do ozônio produzindo peróxido de hidrogênio. Em seguida, o íon hidroperóxido ( $\text{HO}_2^-$ ) pode reagir com o ozônio para produzir  $\text{O}_3^-$ , e radicais hidroxila. Essas espécies iniciam uma reação em cadeia e, como resultado, compostos normalmente refratários à simples ozonolização são completamente convertidos a  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ .

Uma forma simplificada de expressar a reação envolvida nesse sistema (TEIXEIRA & JARDIM, 2004) é mostrada na equação **(3)**:

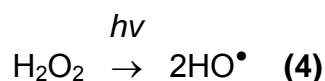


O radical hidroxila pode ser obtido também a partir de uma mistura de ozônio e peróxido de hidrogênio, na presença ( $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ) ou ausência ( $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ) de radiação ultravioleta, ou simplesmente utilizando-se um meio fortemente alcalino ( $\text{O}_3/\text{pH} > 8$ ) (FREIRE, 2002).

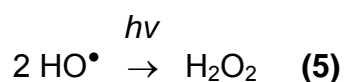
#### 2.10.1.4 - $\text{H}_2\text{O}_2$ / UV

O peróxido de hidrogênio é um dos oxidantes mais versáteis que existe, superior ao cloro, dióxido de cloro e permanganato de potássio; através de catálise,  $\text{H}_2\text{O}_2$  pode ser convertido em radical hidroxila ( $\text{HO}^\bullet$ ) com reatividade inferior apenas ao flúor (EVERSE et al., 1991). Sua aplicação no tratamento de vários poluentes orgânicos e inorgânicos é bastante conhecida.

Segundo TEIXEIRA & JARDIM (2004), o mecanismo mais aceito para a fotocatalise com UV é a quebra da molécula em radicais hidroxila, com um rendimento de dois radicais  $\text{HO}^\bullet$  para cada molécula de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (4).



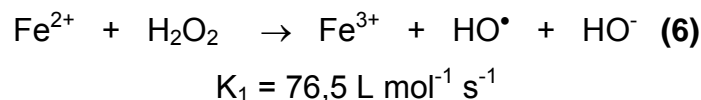
Podendo ocorrer também a recombinação desses radicais, transformando-se em  $\text{H}_2\text{O}_2$  (5):



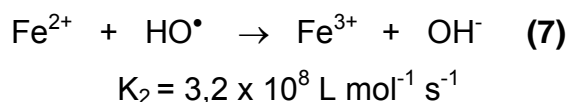
#### 2.10.1.5 - Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ )

Uma outra maneira de produzir radicais hidroxilas é a partir de uma mistura de peróxido de hidrogênio e sais ferrosos (ENGWALL et al., 1999; HUSTON & PIGNATELLO, 1999). Usualmente esta mistura é conhecida por

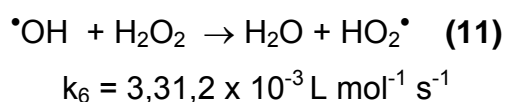
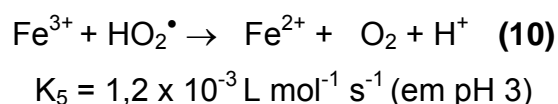
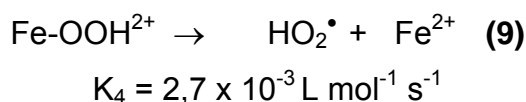
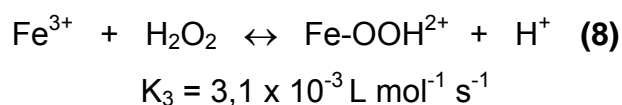
“Reagente Fenton”, por ter sido Fenton quem observou esta reação pela primeira vez. O mecanismo para reações de Fenton não fotoquímicas ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ), em que os radicais hidroxila são produzidos pela reação entre  $\text{Fe}^{2+}$  e peróxido de hidrogênio como pode ser visto na equação (6) (MACHADO et al., 2004)



Na ausência de substrato, o radical hidroxila vai oxidar o segundo íon ferroso (7):



Os íons férricos formados podem reagir com o  $\text{H}_2\text{O}_2$ , o produto formado degrada-se formando íons ferrosos e radicais livres como mostram as equações (8) e (9). A reação do radical  $\text{HO}_2^\bullet$  com o  $\text{Fe}^{3+}$  leva a formação de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{O}_2$  enquanto que a decomposição do peróxido de hidrogênio pelo radical  $^\bullet\text{OH}$  resulta na formação de água e mais radicais livres peroxil (PÉREZ et al., 2001).

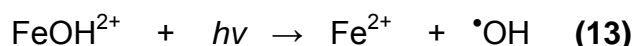


Observando-se as reações **(6)** e **(11)**, podemos concluir que o peróxido de hidrogênio pode agir tanto como um gerador (etapa de iniciação da reação) quanto um consumidor (etapa de terminação da reação) de radicais  $\cdot\text{OH}$ . Os radicais  $\text{HO}\cdot$  produzidos na reação **(9)**, não têm um papel importante no processo de oxidação dos substratos orgânicos, devido a sua menor reatividade, comparada aos radicais  $\cdot\text{OH}$  (NEYENS & BAEYENS, 2003, PÉREZ et al., 2001).

O reagente de Fenton embora eficiente em alguns casos, apresenta um inconveniente que é a etapa adicional da retirada dos sais de ferro formados.

#### 2.10.1.6 - Foto- Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$ )

Quando o reagente de Fenton é utilizado juntamente com a irradiação de luz em determinados comprimentos de onda, o processo é denominado foto-Fenton (ZEEP et al., 1992). Este é mais eficiente que o processo de Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) uma vez que a foto-redução do  $\text{Fe}^{+3}$  a  $\text{Fe}^{2+}$ , além de recuperar o íon ferroso, que posteriormente irá reagir com outra molécula de peróxido, gerando radicais hidroxila adicionais. A principal reação que leva a foto-redução de  $\text{Fe}^{2+}$  está descrita na equação **(13)**.



Os comprimentos de onda mais importantes nas reações foto-Fenton estão entre 300 e 400 nm (MESQUITA, 2004).

Segundo (RABELO, 2005), os fatores que influenciam nas reações de Fenton e Foto-fenton são:

- As características do efluente a ser tratado (pH, temperatura, quantidade e natureza dos contaminantes orgânicos e inorgânicos).
- A concentração e proporção inicial entre os reagentes (peróxido de hidrogênio, íons ferrosos e férricos).
- Tempo de reação.

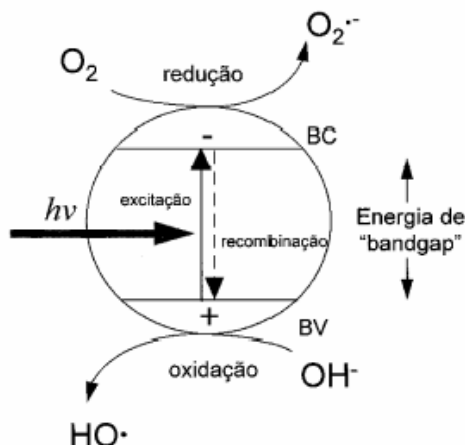
## 2.10.2 - Sistema heterogêneo

### 2.10.2.1 - TiO<sub>2</sub>/ UV

O processo é baseado na irradiação de um fotocatalisador, geralmente um semicondutor inorgânico tal como TiO<sub>2</sub>, ZnO, ou CdS, cuja energia do fóton deve ser maior ou igual à energia do “band-gap” do semicondutor para provocar uma transição eletrônica (excitação). Assim, sob irradiação, um elétron é promovido da banda de valência para a banda de condução formando sítios oxidantes e redutores capazes de catalisar reações químicas, oxidando os compostos orgânicos à CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O e reduzindo metais dissolvidos ou outras espécies presentes. Esta tecnologia teve início aproximadamente há duas décadas atrás (ZIOLLI & JARDIM, 1997) sendo reconhecida pela primeira vez como tecnologia que poderia ser aplicada na remediação ambiental em 1983, onde foi demonstrada a mineralização de clorofórmio e tricloroetileno através da irradiação de suspensão de TiO<sub>2</sub> (PRUDEN et al, 1983 citado por ZIOLLI & JARDIM, (1997). Desde então, a fotocatalise heterogênea tem sido bastante estudada como método de destruição de poluentes orgânicos e inorgânicos.

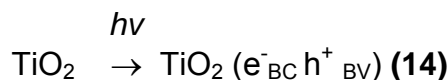
Este processo inicia-se com a absorção de fótons, por luz solar ou artificial, em um sólido, geralmente TiO<sub>2</sub>, gerando pares elétron/lacuna (e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>). Para se obter a atividade catalítica esperada, o sólido em questão deve ser um semicondutor ou um isolante porque os metais dissipam rapidamente a energia dos elétrons excitados, energia esta utilizada nas reações fotoquímicas. Tais estados excitados favorecem a fotodecomposição das ligações atômicas internas do sólido (ZIOLLI & JARDIM, 1997).

Um semicondutor que atua como catalisador, possui duas regiões energéticas: a região de mais baixa energia é a banda de valência (BV), onde os elétrons não possuem movimento livre e a região de energia mais alta é a banda de condução (BC), onde os elétrons são livres para se moverem através do cristal, produzindo condutividade elétrica similar aos metais (DAVIS et al., 1989) sendo a região entre elas chamada de “band-gap”. Uma representação esquemática da partícula do semicondutor é mostrada na figura 1.



**Figura 1:** Esquema representativo da partícula de um semicondutor BV: banda de valência; BC: banda de condução

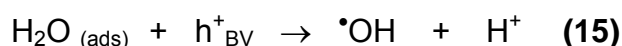
A absorção de fótons com energia superior à energia de “bandgap” resulta na remoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução com geração concomitante de uma lacuna ( $h^+$ ) na banda de valência. Equação (14).



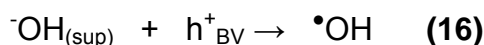
Estas lacunas mostram potenciais bastante positivos, na faixa de +2,0 a 3,5V medidos contra um eletrodo de calomelano saturado, dependendo do semicondutor e do pH. Esse potencial é suficientemente positivo para gerar radicais  $\text{HO}^\bullet$  a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do condutor equação (14-16), os quais podem subsequenteemente oxidar o contaminante orgânico (NOGUEIRA & JARDIM.,1998).

O par ( $e^-_{\text{BC}} h^+_{\text{BV}}$ ), pode sofrer recombinação interna ou se deslocar para a superfície do semicondutor. Na superfície pode sofrer recombinação combinação externa ou participar de reações de oxi-redução, com a absorção de espécies como  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{OH}^-$ , segundo as equações (15) e (16) que representam as reações (MATTEWS et al;1984).

**Reação entre a lacuna da banda de valência e a água adsorvida:**

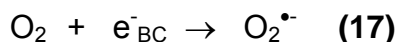


**Reação entre a lacuna da banda de valência e os grupos OH<sup>-</sup> na superfície de TiO<sub>2</sub>:**

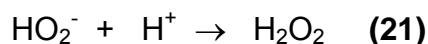
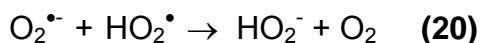
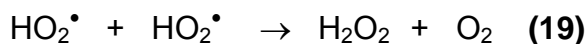
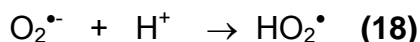


TEIXEIRA& JARDIM (2004) relatam que o mecanismo de degradação não se dá exclusivamente através do radical hidroxila, mas também através de outras espécies radicalares derivadas de oxigênio (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>, HO<sub>2</sub><sup>•</sup>, etc) que evitam o processo de recombinação elétron lacuna e desencadeando uma série de reações, que levam a formação e quebra de peróxido de hidrogênio, como mostram as equações abaixo:

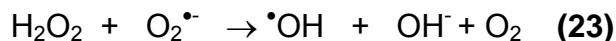
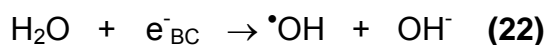
**Formação do íon radical superóxido:**



**Formação de peróxido de hidrogênio:**



**Geração de radicais hidroxila pela quebra de peróxido de hidrogênio:**



Apesar da incontestável vantagem do processo no que diz respeito às altas taxas de degradação obtidas por cientistas e pesquisadores da área de destruição de vários tipos de compostos como chorume, surfactantes, corantes e na remoção de prata em águas residuais de processos fotográficos, estes resultados ainda não são considerados suficientes pelo setor tecnológico para a comercialização desta técnica. Na verdade, a maior dificuldade enfrentada para que a fotocatalise atinja níveis de

comercialização está centrada no problema de ampliação de escala, ou seja, sair da escala de bancada para piloto e industrial, (ZIOILLI & JARDIM, 1997).

### **2.10.3 - O Dióxido de Titânio**

Geralmente os fotocatalisadores utilizados na fotocatalise heterogênea são óxidos de metais de transição, tais como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{CdS}$  e  $\text{TiO}_2$  (BAHNEMANN, 2004). Entretanto, a combinação de fotoatividade e fotoestabilidade não é muitas vezes satisfeita, como por exemplo, o semicondutor  $\text{CdS}$  que apesar de absorver radiação de até 510 nm sofre fotocorrosão quando irradiado, gerando  $\text{Cd}^{2+}$  e enxofre, inviabilizando sua utilização em processos de descontaminação (WILLIAMS, R; 1960 citado por NOGUEIRA & JARDIM, 1997). Entre os semicondutores, o dióxido de titânio, é o mais utilizado devido a algumas propriedades, como: alta fotosensibilidade, natureza não tóxica, valor de “band-gap” ideal para utilização com radiação UV, inclusive luz solar, elevada estabilidade química, é normalmente empregado à pressão e temperatura ambientes, apresenta custo relativamente baixo, dispensa o uso de reagentes coadjuvantes (SAKTHIVEL et al, 2004).

O  $\text{TiO}_2$  existe em três formas alotrópicas, anatase, rutilo e brookite, sendo as 2 primeiras as mais comuns (NOGUEIRA & JARDIM, 1997). A anatase é a forma que apresenta maior fotoatividade, sendo a componente principal do material mais empregado em Fotocatálise Heterogênea, o  $\text{TiO}_2$  P-25 da Degussa, constituído basicamente de 70% de anatase e 30 % de rutilo, com partículas muito pequenas e área superficial alta ( $\sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ ) (ZIOILLI & JARDIM; 1997). Sua complexa microestrutura cristalina resultante do método de preparação que, de acordo com alguns autores promove maior separação de cargas inibindo recombinação. No entanto, apesar de o  $\text{TiO}_2$  ser considerado o semicondutor mais fotoativo, a recombinação eletrolacuna é apontada como o principal limitante para o rendimento total do processo. Algumas tentativas para minimizar tal recombinação têm sido estudadas tal como a incorporação de metais à sua estrutura cristalina ou à sua superfície (ALBERICI & JARDIM, 1994; KONDO & JARDIM, 1991; SERPONE et al., 1994).

Tem sido mostrado que a atividade fotocatalítica e o mecanismo de reação do  $\text{TiO}_2$  são influenciados pela estrutura, defeitos e impurezas, morfologia da superfície e interface, entres outros fatores. Dependendo das faces cristalinas presentes, as quais vão variar com o pré-tratamento e preparação do  $\text{TiO}_2$ , partículas com estruturas anatase ou rutilo são obtidas (HOFFMANN et al., 1995; FOX & DULAY, 1993; LINSEBIGLER et al., 1995). Muitos pesquisadores argumentam que a forma rutilo é menos fotoativa que a anatase ou até mesmo que não possui atividade fotocatalítica, enquanto outros atribuem uma atividade seletiva junto a certos substratos. Em consequência do exposto, a forma anatase é preferencialmente usada.

O  $\text{TiO}_2$  é um pó branco e fino podendo ser usado suportado ou em suspensão. No caso do catalisador suportado, os métodos normalmente utilizados para preparo são os processos sol – gel (GUILLARD et al, 2002; AIROLDI & FARIAS, 2004) a partir de alcóxidos de titânio, ou ainda a simples diluição do catalisador em água e outros solventes, seguidas da deposição num substrato, finalizando com a remoção do solvente (KONDO et al., 2003; ALBERICI & JARDIM, 1997; CHO et al., 2004). Novos estudos também têm reportado a incorporação do catalisador em superfícies poliméricas, onde é geralmente necessário um pós - tratamento da superfície antes do uso.

Para aplicação prática, entretanto, o uso do catalisador em suspensão apresenta a desvantagem de que as partículas do semicondutor devem ser separadas da fase líquida após o tratamento por filtração, centrifugação ou coagulação e floculação (TEIXEIRA & JARDIM, 2004). Estes passos adicionais aumentam o nível de complexidade e diminuem a viabilidade econômica dos reatores (HOFFMANN et al., 1995). Esse é o motivo pelo qual tem sido registrado um grande número de trabalhos nos quais o objetivo é imobilizar o catalisador em diversas matrizes inertes.

O uso do fotocatalisador suportado, por sua vez, tem algumas vantagens, como: não precisa ser recuperado no final do processo e possibilita a modificação da sua atividade catalítica, além de permitir o manuseio do catalisador mais facilmente, uma vez que a sua forma comercial se assemelha a um talco fino e branco (LEPORE et al., 1996).

A aderência do catalisador ao suporte pode ser feita através de técnicas de nebulização ou pirólise e em diversos tipos de substratos, como silicone, sílica, vidro pyrex, aço inoxidável (GAO et al., 1992), em vidro, metais, fibra de vidro (POZZO et al., 1997), sílica gel e sílica gel modificada hidrofobicamente por esterificação com etanol (LEPORE et al., 1996), zeólitos, alumina, carvão ativo (TAKEDA et al., 1995) quartzo (FERNANDEZ et al., 1995), areia (MATTHEWS, 1984) em membranas cerâmicas (TUNESI & ANDERSON, 1991).

### **2.10.3.1 - Aplicações e limitações**

Vários estudos sobre a utilização da fotoxidação catalítica com  $TiO_2$  foram realizados nas últimas décadas. Além da descontaminação em fase aquosa, a fotocatalise heterogênea tem apresentado grande eficiência na destruição de várias classes de compostos orgânicos voláteis em fase gasosa incluindo álcoois, cetonas, alcanos, alcenos clorados e éteres, com potencialidade de aplicação à remediação de solos e águas contaminadas, bem como desodorização de ambientes (ALBERICI & JARDIM, 1996).

Além de promover a total mineralização de uma grande variedade de contaminantes orgânicos, as fotooxidações com  $TiO_2$  são promissoras para a eliminação de microrganismos em muitas aplicações, como materiais auto-limpantes e auto-esterilizantes. No Japão, uma das aplicações mais importantes da tecnologia fotocatalítica é o uso de azulejos de cerâmica auto-esterilizantes para hospitais, particularmente em salas cirúrgicas. Ao contrário dos bactericidas comuns, os azulejos revestidos com  $TiO_2$  são continuamente ativos, enquanto houver iluminação (TRYK et al., 2000).

Entre as limitações do processo fotocatalítico, é necessário salientar que o espectro de absorção da amostra pode afetar sensivelmente o rendimento do processo se esta absorve grande parte da radiação UV, dificultando a penetração de luz.

Visando a implementação de sistemas fotocatalíticos contínuos em grande escala, diversos estudos sobre a inativação de microrganismos, envolvendo bactérias, protozoários, vírus e fungos, vêm sendo realizados tanto na água como no ar, objetivando a desinfecção de efluentes, de águas

para abastecimento e de ambientes interiores sujeitos a contaminação (WATTS et al., 1995).

Além de contaminantes orgânicos, compostos inorgânicos como HCN e H<sub>2</sub>S também são passíveis de fotooxidação, sendo destruídos com boa eficiência com relação aos métodos de oxidação convencionais (NOGUEIRA & JARDIM, 1997).

YANG et al (1999) mostraram pela primeira vez que a oxidação fotocatalítica heterogênea de As (III) na presença de TiO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> era possível. A suposição foi de que os radicais eram envolvidos na oxidação fotocatalítica do As (III), mas não esclareceram se o As (III) era diretamente oxidado pelas lacunas foto geradas ou indiretamente pelos radicais OH<sup>•</sup>.

De acordo com publicações na literatura, essa oxidação pode também ser realizada por oxidantes tais como oxigênio, ozônio, peróxido de hidrogênio, óxido de manganês, cloreto, ferroso, etc (DRIEHAUS et al, 1995; BINSSEN et al, 2001; HUNG & LEUPIN, 2003). Todavia, grandes quantidades de oxidantes são usualmente necessárias para tratamento de águas com altas concentrações de arsenito (YANG et al., 1999; KIM & NRIAGU, 2000).

Nos últimos anos, a utilização da fotocatalise heterogênea para oxidação de arsenito a arsenato em suspensões aquosas de TiO<sub>2</sub> tem sido promovida por ser uma técnica efetiva e ambientalmente aceita para remediação de águas contaminadas por arsênio (BINSSEN et al., 2001; RYU & CHOI, 2004). Porém, a baixa capacidade de adsorção e problemas de separação do pó de TiO<sub>2</sub> da solução aquosa usualmente limita esta aplicação no tratamento de águas contaminadas (ZHANG & ITOH, 2006).

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 - Coleta e preservação das amostras de águas

A coleta das amostras utilizadas neste trabalho foi realizada na cidade de Ouro Preto, situada no Quadrilátero Ferrífero, MG, Brasil, onde há contaminação natural e antropogênica por As relacionada com a Mineração secular de ouro.

No município de Ouro Preto, o abastecimento público domiciliar, bem como as fontes e chafarizes existentes nas ruas e praças, é feito através da captação de água superficial, de nascentes e também de águas subterrâneas provenientes de poços tubulares e de antigas minas de ouro. A possibilidade da ocorrência de contaminação dessas águas por As, as tornaria impróprias para o consumo humano.

Dentre as várias captações de águas subterrânea e superficial utilizadas pela população da cidade de Ouro Preto, foram selecionados seis pontos de amostragem constituindo-se de águas de minas (Fonte do Bem Querer e água de torneira de uma residência), bicas (Marília de Dirceu, Lages e Padre Faria), além de uma amostra do Ribeirão do Carmo situado à montante de Ouro preto e Mariana, MG. A coleta das amostras foi realizada em março de 2007.

Para a realização da coleta foram utilizados frascos de polietileno de 10 L de capacidade e frascos de vidro âmbar de 250 mL, previamente descontaminados em laboratório com solução de ácido nítrico 10% (v/v), posteriormente água deionizada e água do próprio local de coleta. Foram coletadas três amostras de água em cada ponto sendo duas delas mantidas de modo natural para análise dos ânions e oxigênio dissolvido e outra (destinada à análise de cátions, remoção e especiação de arsênio) imediatamente acidificada com HCl concentrado, promovendo um valor de pH menor que 2, para evitar adsorção de arsênio sobre a superfície do frasco e mantidas sob refrigeração a 4 °C.

### 3.2 - Caracterização físico-química das amostras de água

Em cada ponto de coleta foram medidos *in situ*, potencial da solução (Eh), temperatura, sólidos totais dissolvidos, condutividade, utilizando-se um medidor portátil SCHOTT KONDUCTOMETER HANDYLAB LF 613T.

Os valores de pH foram determinados utilizando medidor de pH portátil digital, modelo 340i, fabricado pela WTW, equipado com eletrodos combinados de vidro e de prata/cloreto de prata, e com correção de temperatura automática, precisão de três casas decimais. O medidor de pH foi calibrado com soluções-tampão de pH 4,0 e 7,0.

As técnicas empregadas para análises de oxigênio dissolvido, DQO e alguns íons característicos ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^-$ ) seguiram o procedimento descrito por GREENBERG & EATON, (1998).

Para análise dos metais Ca, Na, K, Al, Mg, Mn e Fe, adicionaram-se 45 mL da amostra de água e 5 mL de  $\text{HNO}_3$  65% em tubo de teflon, seguido com digestão da amostra em forno de microondas industrial (Ethos Plus) de acordo com a programação descrita na tabela 3 (MILESTONE, 2002).

**Tabela 3** - Programação do forno de microondas industrial

Etapas	Tempo (minutos)	Temperatura (°C)	Potência (Watt)
1	10	160	1000
2	10	165	1000

Em seguida as amostras foram filtradas com papel de filtro quantitativo e a determinação dos metais foi feita utilizando Espectrômetro de Absorção Atômica, marca VARIAN, modelo SpectrAA-200.

### 3.3 - Reagentes e soluções

Todas as soluções foram preparadas com reagentes de grau analítico e água deionizada de alta pureza. A vidraria utilizada no experimento inclusive a cela de atomização foram previamente limpas com imersão em  $\text{HNO}_3$  10% (v/v), num período mínimo de 24 horas, sendo posteriormente lavadas com água deionizada.

### **3.3.1 – Soluções utilizadas na especificação de arsênio**

#### **3.3.1.1 - Solução estoque de Arsênio (III) 1000,0 mg L<sup>-1</sup>**

Pesaram-se 1,3203 g de As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Vetec) (previamente seco em estufa a 110 °C por duas horas) e dissolveram-se em 25 mL de hidróxido de potássio 20% (m/v), seguida pela neutralização com ácido sulfúrico 20% (v/v) e posterior diluição para 1000,00 mL com ácido sulfúrico 1% (v/v). A solução foi estocada a 4 °C no escuro.

#### **3.3.1.2- Solução de hidróxido de potássio 20% (m/v)**

Pesaram-se 20,0000 g de KOH (Vetec), dissolveram-se em água deionizada. A solução resultante foi transferida para um balão volumétrico de 100,00 mL e o volume foi completado com água deionizada.

#### **3.3.1.3 - Solução de ácido sulfúrico 1% (v/v)**

Mediram-se 10,00 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado (Merck), para análise, e adicionaram-se cuidadosamente em água deionizada. Após resfriamento, a solução resultante foi transferida para um balão volumétrico de 1,00 L e o volume completado com água deionizada.

#### **3.3.1.4 - Solução de ácido clorídrico 6,0 mol L<sup>-1</sup>**

Mediram-se 496,84 mL de HCl concentrado (Merck 1,19 g mL<sup>-1</sup>, 35% (m/m)), para análise, adicionaram-se cuidadosamente em água deionizada. A solução resultante foi transferida para um balão volumétrico de 1,00 L e o volume foi completado com água deionizada.

### **3.3.1.5 - Solução de hidróxido de sódio 0,5000% (m/v)**

Pesaram-se 5,0000 g de NaOH (Dinâmica) e dissolveram-se em água deionizada. A solução resultante foi transferida para um balão volumétrico de 1000,00 mL e o volume foi completado com água deionizada.

### **3.3.1.6 – Solução de tetraborohidreto de sódio 0,6000% m/v**

Pesou-se 0,6000 g de NaBH<sub>4</sub> (Vetec) dissolvendo-se em solução hidróxido de sódio NaOH 0,5% (m/v). A solução resultante foi transferida para balão volumétrico de 100,00 mL e o volume completado com uma solução de NaOH 0,5% (m/v).

### **3.3.1.7 - Solução de iodeto de potássio 10,0% (m/v)**

Pesaram-se 10,0000 g de KI (Vetec), dissolveram-se em água deionizada. A solução resultante foi transferida para um balão volumétrico de 100,00 mL e o volume foi completado com água deionizada.

### **3.3.1.8 - Solução tampão citrato pH 4,5**

Pesaram-se 8,7320 g de citrato de sódio (MERK) e 9,6100 g de ácido cítrico (Vetec) e dissolveram-se em água deionizada. A solução resultante foi transferida para balão de 50,00 mL e volume completado com água deionizada.

## **3.3.2 - Soluções empregadas para determinação de oxigênio dissolvido**

### **3.3.2.1- Solução de sulfato manganoso**

Pesaram-se 36,400 g de sulfato manganoso MnSO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O (Vetec) e dissolveram-se em água destilada. A solução resultante foi transferida para um balão volumétrico de 1,00 L e o volume foi completado com água deionizada.

### **3.3.2.2 - Solução de iodeto de azida sódica**

Pesaram-se 50,0000 g de NaOH (Vetec), 13,5000 g de NaI (Vetec) e 10,000 g de azida sódica ( $\text{NaN}_3$ ) e dissolveram-se em 40,00 mL de água deionizada. A solução foi transferida para um balão volumétrico de 1,00 L e o volume foi completado com água deionizada.

### **3.3.2.3 - Solução de tiosulfato de sódio 0,025 M**

Pesaram-se 6,2050 g de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Vetec) que foram dissolvidos em 100,00 mL de água destilada quente. À solução resultante foram adicionados 0,4000 g de NaOH sólido. Após dissolução, todo o volume foi transferido para balão volumétrico e completado para 1,00 L com água deionizada.

### **3.3.2.4 - Solução indicadora de amido**

Pesaram-se 2,000 g de amido solúvel p.a (Pro-analysis) em 100,00 mL de água destilada quente. Após resfriamento da solução resultante, procedeu-se a transferência para um frasco de vidro.

## **3.3.3 - Soluções empregadas para determinação de nitrato**

### **3.3.3.1- Preparo da solução estoque de nitrato 100 mg L<sup>-1</sup>**

Pesaram-se 0,7218 g de  $\text{KNO}_3$  (Cenabrás) (seco em estufa a 105 °C por 24 h). Dissolveram-se em água destilada. A solução foi transferida para balão volumétrico de 1,00 L e o volume completado com água deionizada.

### **3.3.3.2- Solução de ácido clorídrico 1,0 mol L<sup>-1</sup>**

Mediram-se 83,00 mL de HCl concentrado (Merck), para análise, os quais foram adicionados cuidadosamente em água deionizada. A solução

resultante foi transferida para um balão volumétrico de 1,00 L e o volume foi completado com água deionizada.

### **3.3.4 - Soluções utilizadas para determinação de cloreto**

#### **3.3.4.1 - Solução indicadora de cromato de potássio 5%(m/v)**

Dissolveram-se 50,000 g de  $K_2CrO_4$  (Merck) em água deionizada. A solução resultante foi transferida para um balão volumétrico de 1,00 L e o volume foi completado com água deionizada.

#### **3.3.4.2- Solução de nitrato de prata 0,0141 mol L<sup>-1</sup>**

Pesaram-se 2,395 g de  $AgNO_3$  (Vetec) e dissolveram-se em água destilada. A solução resultante foi transferida para um balão volumétrico de 1,00 L e o volume foi completado com água deionizada.

#### **3.3.4.3- Solução padrão de NaCl (0,0141 mol L<sup>-1</sup>)**

Pesaram-se 0,8248 g de NaCl da marca (vetec) (seco em estufa a 140 °C) e dissolveram-se em água destilada. A solução resultante foi transferida para um balão volumétrico de 1,00 L e o volume foi completado com água deionizada.

### **3.3.5 - Soluções utilizadas para determinação de fosfato**

#### **3.3.5.1 - Solução reativa (carbonato de bismuto (III))**

Pesou-se 0,5 g de carbonato de bismuto (III) da marca Synth com 92% de pureza e dissolveu-se em 100,00 mL de água deionizada. A solução resultante foi transferida para um balão de 500,00 mL e, em seguida, adicionaram-se 69,40 mL de  $H_2SO_4$  concentrado Merck. Em um recipiente separado, dissolveram-se 10,0 g de molibdato de amônio p.a. (Vetec) com 81% de pureza em 150 mL de água. O conteúdo foi transferido para

recipiente sobre o balão contendo carbonato de bismuto (III) e completou-se com água deionizada homogeneizando a solução.

### **3.3.5.2 - Solução de ácido ascórbico $2,85 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$**

Pesou-se 1,000 g de ácido ascórbico (Vetec 99%) e dissolveu-se em água deionizada. A solução resultante foi transferida para um balão volumétrico de 50,00 mL e o volume foi completado com água deionizada.

### **3.3.5.3 - Solução padrão de fósforo ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) $100,0 \text{ mg L}^{-1}$**

Pesou-se exatamente 0,4394 g de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (Synth 92%) previamente seco em estufa a  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  por duas horas e dissolveu-se em solução de ácido sulfúrico  $0,0236 \text{ mol L}^{-1}$ . Verteu-se a solução para um balão volumétrico de 1,00 L e completou-se o volume com a solução de ácido sulfúrico.

## **3.3.6.- Soluções utilizadas para análises de DQO**

### **3.3.6.1 - Solução oxidante**

Dissolveram-se 10,2160 g de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (Isofar) previamente seco em estufa a  $105 \text{ }^\circ\text{C}$  e 33,3 g de  $\text{HgSO}_4$  em ácido sulfúrico concentrado  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . A solução resultante foi transferida para um balão volumétrico de 1,00 L e o volume foi completado com água deionizada.

### **3.3.6.2 - Solução de catálise**

Dissolveram-se 10,2100 g de  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  em 500,00 mL de ácido sulfúrico concentrado e o volume foi completado para 1,00 L com ácido sulfúrico concentrado.

### 3.3.6.3 - Preparo da solução padrão de biftalato 2000 mg de O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>

Dissolveram-se 1,7000 g de biftalato de potássio C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>KO<sub>4</sub> p.a. (seco em estufa por 2 horas) em água deionizada, A solução resultante foi transferida para um balão volumétrico de 1,00 L e o volume foi completado com água deionizada.

### 3.4 - Determinação de Oxigênio dissolvido

A coleta da água para esta análise foi feita mergulhando-se o frasco âmbar fechado no local de amostragem. O frasco foi aberto para entrada da água e em seguida, o mesmo foi vedado antes de ser retirado da água para evitar o contato com o oxigênio atmosférico. Em laboratório, foram adicionadas às amostras 1,0 mL da solução de iodeto de azida e 1,0 mL da solução de sulfato manganoso. As amostras foram agitadas e posteriormente, adicionou-se 1,00 mL de ácido sulfúrico concentrado. A um volume de 20,00 mL da amostra foram adicionadas 3 gotas de solução de amido e titulou-se com uma solução de tiosulfato de sódio 0,025 mol L<sup>-1</sup>.

### 3.5 - Determinação de Cloreto

Mediram-se 100,00 mL da amostra e o valor de pH foi ajustado em uma faixa de 7 a 10 com NaOH ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Adicionou-se 1,0 mL da solução de K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>. A amostra foi titulada com AgNO<sub>3</sub> até o aparecimento da cor laranja.

### 3.6 - Determinação de Nitrato

Mediram-se 50,00 mL de amostra previamente filtrada e adicionou-se 1,0 mL de solução de HCl 1,0 mol L<sup>-1</sup>. Posteriormente a amostra foi agitada e levada ao espectrofotômetro UV/VIS, marca VARIAM, modelo Cary 50 conc, para leitura em um comprimento de onda 275 nm. O mesmo procedimento foi realizado com os padrões preparados através de diluições

da solução padrão de nitrato de potássio. A concentração da curva de calibração variou de 1,0 a 7,0 mg L<sup>-1</sup>.

### 3.7 - Determinação de Fosfato

A partir da solução padrão de 100,00 mg L<sup>-1</sup> de KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> foram preparadas soluções 10,00 e 1,00 mg L<sup>-1</sup> por diluição. Em um balão de 50,00 mL foram adicionadas alíquotas de solução padrão, solução reativa e ácido ascórbico nas quais volumes estão descritos na tabela 4:

**Tabela 4-** Preparo dos padrões utilizados para construção da curva analítica.

Balão	Solução Padrão de P (mL)	Solução reativa (mL)	Ácido arscórbico (mL)	Concentração de P (mg L <sup>-1</sup> )
0	0,00	5,00	2,00	0,00
1	*0,50	5,00	2,00	0,01
2	*4,00	5,00	2,00	0,08
3	*10,00	5,00	2,00	0,20
4	**3,00	5,00	2,00	0,60
5	**6,00	5,00	2,00	1,20
6	**8,00	5,00	2,00	1,60

\*solução de P (1,00 mg L<sup>-1</sup>)

\*\*solução de P (10,00 mg L<sup>-1</sup>)

Para determinação de fósforo nas amostras, adicionaram-se 5,00 mL da amostras, 5,00 mL de solução reativa e 2,00 mL de ácido ascórbico em um balão de 50,00 mL e o volume foi completado com água deionizada. Após 20 minutos foi realizada leitura em espectrofotômetro UV/VIS da marca VARIAM, modelo Cary 50 em um comprimento de onda de 725 nm.

### 3.8 - Demanda Química de oxigênio (DQO)

Nos tubos de oxidação foram adicionadas: 1,50 mL de solução oxidante, 2,50 mL da amostra, 3,50 mL de solução de catálise. A mistura foi fechada, agitada e aquecida a 150 °C em estufa (FANEN 315 SE) por duas

horas. Depois de resfriadas, as amostras foram levadas ao espectrofotômetro UV/VIS (VARIAM Cary 50 conc) para leitura em um comprimento de onda 600 nm. O mesmo procedimento foi realizado para a curva analítica preparada a partir da diluição da solução padrão de biftalato de potássio. As concentrações variaram de 10 a 800 mg L<sup>-1</sup> de O<sub>2</sub>.

### 3.9 - Especificação de arsênio

A especificação de As (III) e As (V) nas amostras de águas foi realizada pelo método proposto por QUINÁIA & ROLLEMBERL (2001). Para determinação de arsênio inorgânico total [As (III) + As (V)] foi realizada a redução do As(V) a As(III) e determinou-se o arsênio inorgânico total como As(III). Na etapa de redução foi utilizado KI em meio fortemente ácido. Assim, o arsênio (V) foi determinado por diferença entre o arsênio inorgânico total e o As (III), como mostra esquema abaixo:

**As (III) e As (V):** Foram adicionadas a 125 mL de amostra de água, 125 mL de HCl 6 mol L<sup>-1</sup> e 5 mL de KI 10% (m/v) . Agitou-se e determinaram-se As (III) + As (V).

**As (III):** Foram adicionadas a 250 mL de amostra de água, 2 mL de tampão citrato a pH 4,5. Agitou-se e determinou-se As (III).

Para determinação de As(III) e As(V), foi utilizado um espectrômetro de absorção atômica marca VARIAN, modelo SpectrAA-200 com gerador de hidretos modelo VGA77. As determinações foram realizadas em 193 nm e corrente da lâmpada de 10 mA. Um tubo de quartzo na forma de T de 10 cm de comprimento, 8 mm de diâmetro interno e 10 mm de diâmetro externo com um orifício no centro de 4 mm para introdução da amostra foi utilizado como atomizador. Uma chama de ar-acetileno foi usada para aquecimento externo e o nitrogênio usado como gás carreador.

### **3.10 - Determinação do Limite de Detecção**

O limite de detecção (LOD, do Inglês limit of detection), foi calculado segundo recomendação da IUPAC (LONG & WINEFODNER,1983), correspondendo a medida de  $3\sigma_B$ /inclinação da curva analítica. A quantidade  $\sigma_B$  é a resposta do desvio padrão dos brancos.

### **3.11 - Determinação do Limite de Quantificação**

O limite de quantificação (LOQ, do Inglês limit of quantification), foi calculado correspondendo a medida de  $10\sigma_B$ /inclinação da curva analítica. A quantidade  $\sigma_B$  é a resposta do desvio padrão dos brancos (LONG & WINEFODNER,1983).

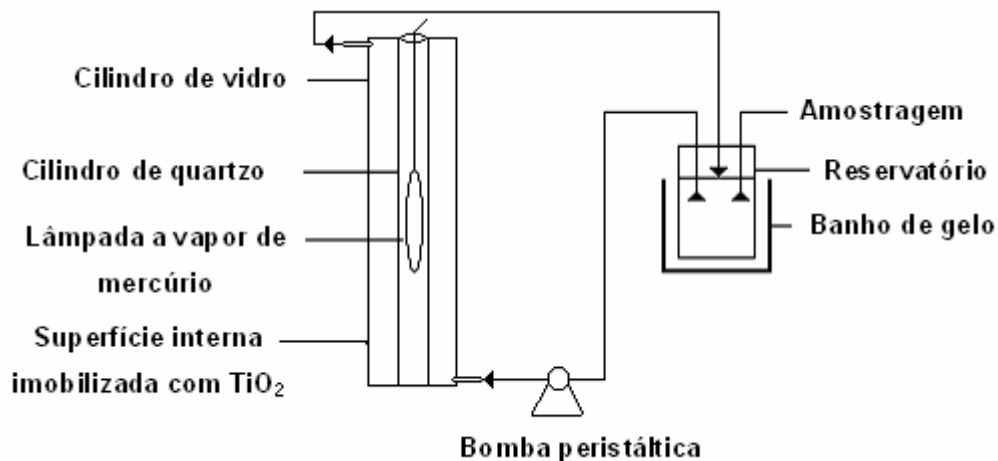
### **3.12. - Fotoreator de fluxo anular**

#### **3.12.1 - Construção e funcionamento do fotoreator**

Os experimentos de fotocatalise heterogênea foram realizados em um fotoreator usando a configuração mostrada na figura 2. O sistema foi constituído de uma lâmpada a vapor de mercúrio com 125 W de potência, sem o bulbo protetor, envolta por um cilindro de quartzo de 50,0 cm de altura e 4 cm de diâmetro que por sua vez, foi introduzido dentro de outro cilindro, porém este de vidro com 40,5 cm e 6,2 cm de altura e diâmetro, respectivamente. Ambos fechados na extremidade inferior.

Do lado externo do tubo de vidro, foram feitos dois orifícios um na extremidade superior e outro na inferior para adaptação de mangueiras marca Masterflex, modelo D6404-18 e 96400-25, respectivamente. A primeira foi usada para saída da água e a segunda para entrada. Ambas impulsionadas por uma bomba peristáltica, marca Masterflex L/S, digital Standard drive, modelo 7518-00, operando em um fluxo de  $170 \text{ mL min}^{-1}$ . Este processo garantia que toda a água do reservatório fosse recirculada no interior do fotoreator a cada 10 minutos.

Para evitar aquecimento excessivo causado pela lâmpada de vapor de mercúrio, o reservatório contendo a amostra foi imerso em um banho de gelo de maneira que a temperatura se mantivesse em torno de  $35\text{ °C} \pm 3$ .



**Figura 2** - Esquema do fotoreator empregado na oxidação do arsênio, contendo na sua parede interna o filme de  $\text{TiO}_2$ .

Antes de cada experimento de oxidação no reator, um filme de  $\text{TiO}_2$  foi imobilizado nas paredes internas do cilindro de vidro. Este procedimento foi realizado através da aplicação de uma suspensão  $\text{TiO}_2$  (Degusa P25-30% anatase e 70% rutilo) a pH 2,5 ( $\text{HClO}_4$ ) de concentração pré-determinada, dentro do cilindro previamente limpo com solução de ácido nítrico 10% (v/v). A aderência da suspensão às paredes do cilindro de vidro foi realizada girando-o em torno do seu eixo e o excesso foi removido do tubo, invertendo-se o mesmo. Em seguida, o cilindro com o filme de  $\text{TiO}_2$  foi seco em estufa por 15 minutos a uma temperatura de  $55\text{ °C}$  para promover sua adesão. Depois de resfriado (15 minutos), uma nova camada foi aplicada dentro do tubo. Esse procedimento foi repetido quatro vezes. Após a última aplicação e resfriamento, o cilindro foi lavado com água destilada para que todo o excesso de  $\text{TiO}_2$  que não foi fixado fosse retirado. Desta maneira, o cilindro de vidro contendo o filme de  $\text{TiO}_2$  estava pronto para ser usado. Entre um experimento e outro, foi preparado um novo filme de  $\text{TiO}_2$  com exceção do teste para avaliar a durabilidade da superfície.

### 3.13 – Processo de oxidação e remoção de arsênio das amostras de água

O processo de remoção de arsênio constituiu de duas etapas: a primeira envolveu a oxidação de As(III) a As(V) através da fotocatalise heterogênea utilizando  $\text{TiO}_2$ , após o mesmo ter sido imobilizado nas paredes do cilindro de vidro, conforme descrito anteriormente. A segunda, o As(V) formado foi removido através da adsorção sobre hidróxidos de ferro e separado da solução por precipitação e filtração.

Foram avaliadas as melhores condições para a aplicação do processo fotocatalítico para oxidação de As(III) a As(V) através do estudo da concentração de  $\text{TiO}_2$ , pH, tempo de exposição à radiação e influência da concentração inicial de As(III).

Em todos os experimentos, a concentração de As(III) utilizada foi de  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$  preparada a partir da solução estoque de As(III) de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  do óxido de arsênio ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ). Em seguida, o pH da solução de As(III) foi ajustado sob agitação vigorosa a um valor pré-determinado, utilizando soluções de ácido clorídrico ou hidróxido de sódio de diferentes concentrações. Posteriormente, a solução foi recirculada dentro do reator e mantida sob exposição à radiação UV por um tempo pré-determinado.

Após a determinação das melhores condições experimentais para oxidação de As(III) foi determinada a melhor quantidade de coagulante  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  necessária para a remoção do As(V). Este processo foi realizado retirando um volume de 100,00 mL da solução de As(III) previamente oxidada a As(V) no fotoreator e misturada a uma quantidade de sulfato férrico  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (BAKER & ADAMSON). Em seguida, o valor do pH foi ajustado para 7,0 utilizando-se solução de HCl ou NaOH. A mistura foi mantida sob agitação por 45 minutos. Coagulantes foram formados durante a agitação e posteriormente, a suspensão foi filtrada em filtro de acetato de celulose  $0,45 \mu\text{m}$  (Milipore). O filtrado foi separado para especificação de As(III) e As(V). Todas as análises foram realizadas em duplicatas.

### **3.13.1 - Influência da concentração da suspensão TiO<sub>2</sub> na oxidação de As(III)**

Foram preparadas suspensões com diferentes concentrações de TiO<sub>2</sub> 0; 2,0; 5,0; 7,0; 10,0; 15,0 mg L<sup>-1</sup> cada concentração foi aplicada no fotoreator seguindo procedimento descrito no item 3.12.1. Neste estudo, foi escolhido o valor de concentração de TiO<sub>2</sub> que proporcionou uma maior oxidação do As(III) a As(V).

### **3.13.2 - Influência do tempo de exposição da amostra à radiação UV e TiO<sub>2</sub> por um tempo de 4 horas**

Neste estudo, foram retiradas alíquotas da amostra do reservatório do fotoreator a cada 30 minutos em um intervalo de tempo de 4 horas. A eficiência da oxidação foi determinada pelos valores de arsênio residuais a cada amostragem.

### **3.13.3 - Influência do pH na oxidação de As(III)**

O estudo do efeito do pH foi realizado de modo semelhante ao item anterior, porém, variando-se os valores de pH da solução de As(III) de 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0 e 9,0.

### **3.13.4 - Influência da exposição da amostra à radiação UV e TiO<sub>2</sub> por um tempo de 30 minutos**

O estudo do efeito da radiação na oxidação do As(III) foi realizado com o fotoreator sem a aplicação do filme de TiO<sub>2</sub>. A solução de As(III) foi exposta à radiação da lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W por um tempo de 30 minutos.

### **3.13.5 - Efeito do oxigênio dissolvido na oxidação do As(III)**

Foi utilizada uma solução contendo de As(III) na ausência de  $\text{TiO}_2$  (como no item anterior) porém, com a luz do fotoreator apagada. As amostras foram submetidas à recirculação no reator por um tempo de 30 minutos.

### **3.13.6 - Adsorção de arsênio no filme de $\text{TiO}_2$ em 30 minutos de ensaio**

Nesta etapa, foi realizado um experimento com uma solução de As(III) porém, na presença de  $\text{TiO}_2$  e na ausência de irradiação UV. Novamente, as amostras foram submetidas à recirculação no reator por 30 minutos.

### **3.13.7 - Influência da concentração inicial de As(III)**

Foram preparadas soluções de As(III) 1,0; 2,0 e 3,0  $\text{mg L}^{-1}$  através de diluição da solução padrão. Posteriormente, o valor do pH foi ajustado e realizada a oxidação de As(III) a As(V) na presença de  $\text{TiO}_2$ . O tempo de oxidação utilizado foi de 30 minutos.

### **3.13.8 - Avaliação da durabilidade do filme de $\text{TiO}_2$**

Foi preparado um único filme de  $\text{TiO}_2$  10% (m/v) na superfície interna do fotoreator. Em seguida, foram realizados 12 experimentos de 30 minutos cada, trocando-se a solução de As(III) a cada novo experimento. Entre um experimento e outro, o cilindro de vidro foi lavado com água deionizada.

## **3.14 - Aplicação da fotocatalise heterogênea e remoção de arsênio em amostras de águas coletadas na região do Quadrilátero – MG.**

Após todos os parâmetros terem sido avaliados, os processos de fotocatalise heterogênea e posterior remoção com sulfato férrico foram aplicados em amostras de águas de minas, bicas e de um rio coletadas na cidade de Ouro Preto, MG.

### **3.15 - Tratamento dos resíduos contendo arsênio**

Os resíduos gerados durante o experimento foram tratados da seguinte maneira: Para cada 10 litros de solução contendo As, foi acrescentado 17,109 g de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  e 39,988 g  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  e o pH ajustado para 9. A solução foi deixada em repouso por 48 horas para que formasse um precipitado. Posteriormente, o sobrenadante foi neutralizado e descartado na pia. O resíduo sólido foi guardado em depósito de resíduos do laboratório

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 - Influência da concentração da suspensão de $\text{TiO}_2$ na oxidação de $\text{As(III)}$

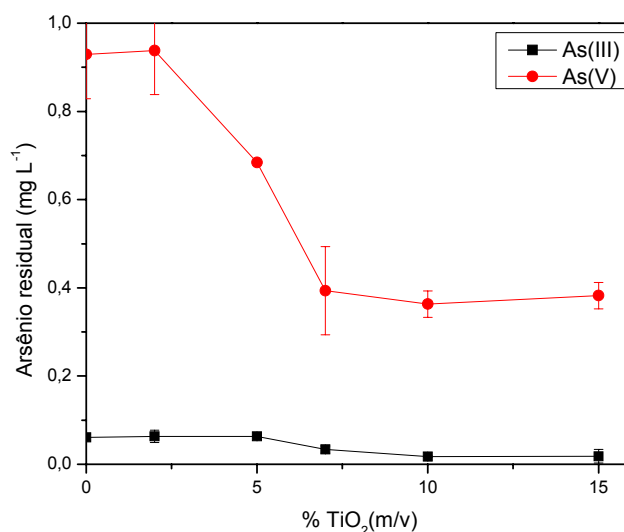
Para avaliação da melhor quantidade de  $\text{TiO}_2$  necessária para fotooxidação de  $\text{As(III)}$  a  $\text{As(V)}$  foram aplicadas diferentes concentrações de  $\text{TiO}_2$  no interior do fotoreator entre 0 a 15 % (m/v) do óxido. A concentração inicial de  $\text{As(III)}$  foi de  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 7,8 e o tempo requerido para oxidação de quatro horas sob radiação UV.

Verifica-se a partir dos dados da tabela 5 e da figura 3 que mesmo na ausência de  $\text{TiO}_2$ , após 4 horas de ensaio, ocorre uma oxidação quase completa de todo o  $\text{As(III)}$ . Após este período restou apenas  $0,1 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{As(III)}$ , ou seja, somente 10% do total. BISSEN et al (2001), usaram solução de  $\text{As(III)}$   $1,0 \text{ mg L}^{-1}$  nos experimentos com radiação na ausência de  $\text{TiO}_2$ , 54% de  $\text{As(III)}$  foi oxidado a  $\text{As(V)}$  em 45 minutos de ensaio, usando como fonte de radiação uma lâmpada de Xe 1000 W. ZANG & ITOH (2006) conseguiram uma oxidação total de  $\text{As(III)}$  a  $\text{As(V)}$  usando uma concentração inicial de  $100 \text{ mg L}^{-1}$ , sob a radiação de uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão de 500 W durante oito horas.

**Tabela 5** - Concentrações de  $\text{As(III)}$  e  $\text{As(V)}$  após oxidação nas diferentes concentrações de  $\text{TiO}_2$

$\text{TiO}_2$ % (m/v)	<sup>a</sup> $\text{As(III)}$ $\text{mg L}^{-1}$	<sup>a</sup> $\text{As(V)}$ $\text{mg L}^{-1}$
0	$0,07 \pm 0,01$	$0,93 \pm 0,10$
2	$0,07 \pm 0,01$	$0,94 \pm 0,10$
5	$0,06 \pm 0,01$	$0,68 \pm 0,00$
7	$0,03 \pm 0,01$	$0,39 \pm 0,10$
10	$0,02 \pm 0,01$	$0,36 \pm 0,03$
15	$0,02 \pm 0,01$	$0,38 \pm 0,03$

<sup>a</sup>Valor médio (n = 2)  $\pm$  estimativa do desvio padrão



**Figura 3** - Influência das diferentes concentrações da suspensão TiO<sub>2</sub> na oxidação do As(III) na presença de radiação UV. As concentrações estudadas: 0; 2,0; 5,0; 7,0; 10,0; 15,0 % (m/v), As(III) 1,0 mg L<sup>-1</sup>, tempo: 4 horas; pH: 7,8. Os experimentos foram realizados em duplicatas.

Observa-se, pela figura 3, que até a concentração de 10% (m/v) de TiO<sub>2</sub> o residual de As(III) diminui, tornando-se constante para concentrações mais altas. Para concentrações de TiO<sub>2</sub> menores, a eficiência de oxidação de As(III) a As(V) se torna menor, decorrente do fato de o filme ser muito fino.

Os resultados mostrados na figura 3 indicam que a concentração de As(V) diminui a partir do filme preparado com 2% (m/v) de TiO<sub>2</sub> sendo que o mesmo não ocorre para o As(III). BISSEN et al (2001) observou que quanto maior a concentração de TiO<sub>2</sub> maior a quantidade de arsênio(V) adsorvido. O As(V) é mais fortemente adsorvido em razão de sua forma aniônica (H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup>, HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), considerando que o As(III) está presente como H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>. Além disso, um maior tempo de contato é requerido para uma remoção mais efetiva de As(III), comparado com o As(V), devido a menor taxa de adsorção do As(III) (BANG et al., 2005).

A concentração de TiO<sub>2</sub> escolhida para ser utilizada em estudos posteriores foi de 10 % (m/v), pelo fato de ter promovido uma maior oxidação de As(III). Valores superiores a 15% (m/v) não foram estudados devido à dificuldade de aderência da suspensão de TiO<sub>2</sub> na superfície de vidro.

Outros óxidos poderiam ter sido utilizados neste trabalho, porém o fotocatalisador  $\text{TiO}_2$  foi escolhido em razão das suas características como alta fotoatividade e área superficial. Além disso, o óxido utilizado P-25 Degussa apresenta algumas impurezas, tais como,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (SUN & SMIRNIOTIOS, 2003), os quais podem inibir a recombinação do elétron-lacuna fotogerados, aumentando assim a oxidação do As(III) (PEREIRA, 2005).

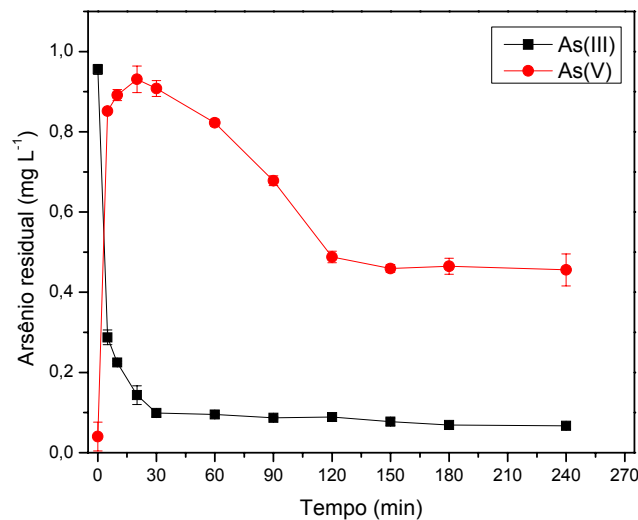
#### **4.2 - Influência do tempo de exposição da amostra à radiação UV e $\text{TiO}_2$ por um tempo de 4 horas.**

Foi realizado um estudo do tempo requerido para exposição da solução de As(III) à radiação UV, retirando-se alíquotas da solução em um intervalo de 5, 10, 20, 30, 60, 90, 120, 150, 180 e 240 minutos. A tabela 6 e figura 4 mostram a evolução da concentração de As(III) e As(V) em função do tempo de irradiação, usando uma concentração de As(III) inicial de  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 7,8 e  $\text{TiO}_2$  10% (m/v). Verifica-se que a concentração residual de As(III) alcança valor mínimo ( $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ ) quando o tempo de exposição utilizado é de 30 minutos de ensaio, permanecendo constante a valores superiores a este, sendo, portanto este o valor fixado para os tratamentos subsequentes. Observa-se também que o processo de adsorção do As(V) ocorre em um tempo superior a 30 minutos e o residual de As(V) torna-se estável a partir de 150 minutos de ensaio.

**Tabela 6** - Concentrações de As(III) e As(V) após oxidação em diferentes tempos de exposição à radiação UV.

Tempo(min)	<sup>a</sup> As(III) mg L <sup>-1</sup>	<sup>a</sup> As(V) mg L <sup>-1</sup>
0	0,98 ± 0,01	0,02 ± 0,01
5	0,29 ± 0,02	0,85 ± 0,01
10	0,22 ± 0,01	0,89 ± 0,01
20	0,14 ± 0,02	0,93 ± 0,03
30	0,09 ± 0,01	0,91 ± 0,02
60	0,09 ± 0,01	0,82 ± 0,01
90	0,09 ± 0,01	0,68 ± 0,01
120	0,09 ± 0,01	0,49 ± 0,01
150	0,09 ± 0,01	0,48 ± 0,01
180	0,09 ± 0,01	0,45 ± 0,02
240	0,09 ± 0,01	0,46 ± 0,04

<sup>a</sup>Valor médio (n = 2) ± estimativa do desvio padrão

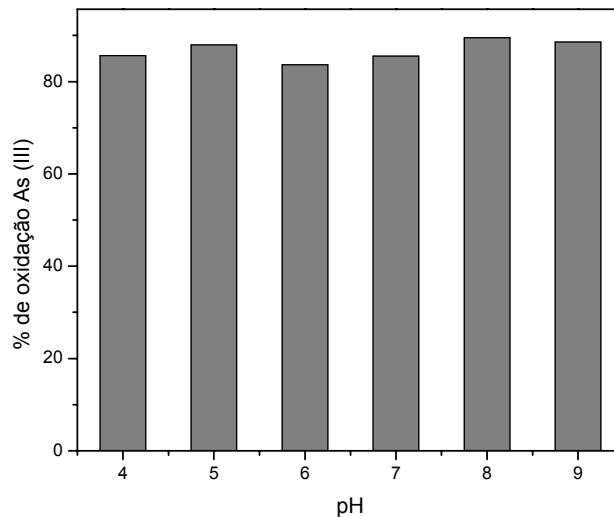


**Figura 4** - Influência do tempo de contato na oxidação do As (III), usando filme de TiO<sub>2</sub>(10% m/v) e radiação UV. Tempo estudado 5, 10, 20, 30, 60, 90, 120, 150, 180 e 240 minutos. As(III) 1,0 mg L<sup>-1</sup>; tempo: 4 horas; pH: 7,8. Os experimentos foram realizados em duplicatas.

#### 4.3 - Influência do pH na oxidação de As(III)

A taxa de oxidação do As(III) na presença de TiO<sub>2</sub> e iluminação UV foi examinada em uma faixa de pH de 4,0 a 9,0. De acordo com a figura 5, não há diferença significativa nas percentagens de oxidação de As(III). Conforme citado na literatura, o TiO<sub>2</sub> possui estabilidade em uma ampla faixa de pH

(TEIXEIRA & JARDIM, 2004). Desta forma, o pH do sistema foi mantido em 7,0 que é próximo do valor encontrado em águas naturais.



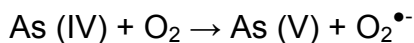
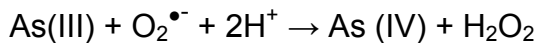
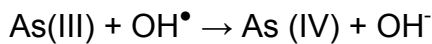
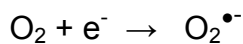
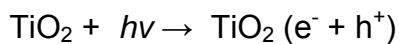
**Figura 5** - Influência do pH na oxidação do As(III). Valores de pH estudados: 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0 e 9,0. As(III) 1,0 mg L<sup>-1</sup>; TiO<sub>2</sub> 10 % m/v na presença de radiação UV, tempo: 30 minutos. Os experimentos foram realizados em duplicatas.

Após 30 minutos de exposição à radiação UV, observou-se que os valores de pH mostraram-se diferentes dos valores iniciais. A tabela 7 mostra que os valores de pH inicial que se apresentaram abaixo 6,0, após 30 minutos de iluminação, tendem a aumentar. Ao passo que os valores de pH inicial acima de 6,0, tendem a diminuir. Estes resultados estão de acordo com o trabalho de ZHANG & ITOH (2005), onde os valores de pH após 3 horas de exposição à radiação UV foram investigados para uma solução de As(III) 100 mg L<sup>-1</sup> e com 10% (m/v) de TiO<sub>2</sub> adicionado em suspensão, obteve-se um aumento de pH na faixa 0,38 - 0,97 para valores de pH abaixo de 6 e uma diminuição de 0,89 - 0,25 para valores de pH acima de 6. Essa mudança nos valores de pHs das soluções após o tratamento de radiação UV pode ser, em parte, atribuído ao consumo de H<sup>+</sup> ou OH<sup>-</sup> durante a reação fotocatalítica.

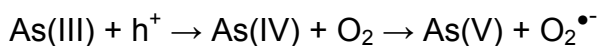
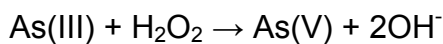
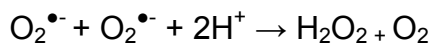
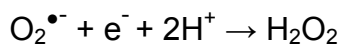
**Tabela 7** - Valores de pH antes e após a fotocatalise por 30 minutos usando filme de TiO<sub>2</sub> (10% m/v) e concentração de As(III) a 1,0 mg L<sup>-1</sup>.

<b>pH(inicial)</b>	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0
<b>pH(final)</b>	4,8	6,0	6,8	6,75	6,7	8,1

A oxidação do As(III) sob iluminação UV na presença TiO<sub>2</sub> em suspensão foi estudada por LEE & CHOI (2002). Alguns estudos têm sido conduzidos para esclarecimento dos mecanismos envolvidos, que são muito pouco entendidos. Estes autores sugerem que no fotocatalisador TiO<sub>2</sub>, os radicais  $\cdot\text{OH}$  e superóxidos tais como  $\text{O}_2^{\bullet-}$  têm sido atribuídos como espécies oxidantes dominantes. O arsenito é primeiramente oxidado ao intermediário As(IV), que é rapidamente convertido a arsenato pelo O<sub>2</sub> dissolvido. Sob as condições do presente trabalho, a oxidação pode ser proposta pelo seguinte mecanismo:



Além disso, a lacuna da banda de valência e o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pode também contribuir para oxidação segundo as seguintes reações (RYU & CHOI, 2004):



#### 4.4 - Influência da exposição da amostra à radiação UV e TiO<sub>2</sub> por um tempo de 30 minutos

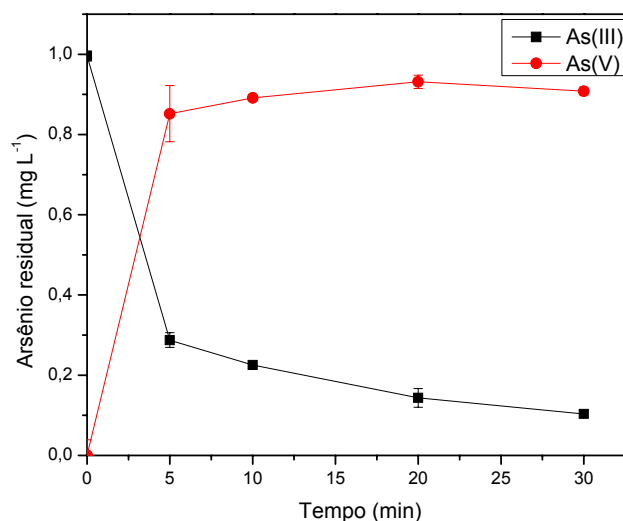
Analisando-se a tabela 8 e figura 6, observa-se que em 5 minutos, o processo oxidativo promoveu um residual de As(III) de 0,29 mg L<sup>-1</sup> e que após 30 minutos, o residual é de 0,10 mg L<sup>-1</sup>. A fotocatalise heterogênea contribui no sentido de minimizar as concentrações de As(III) residuais, bem como a quantidade de ferro necessária para remoção de arsênio. A escolha do tempo de 5 minutos promove um menor gasto com energia, porém, aumentaria a quantidade ferro necessária à remoção de arsênio.

**Tabela 8** - Concentrações de As(III) e As(V) após oxidação na presença de radiação UV e TiO<sub>2</sub>

Tempo (min)	<sup>a</sup> As(III) mg L <sup>-1</sup>	<sup>a</sup> As(V) mg L <sup>-1</sup>
0	1,00 ± 0,01	<LD <sup>b</sup>
5	0,29 ± 0,02	0,85 ± 0,07
10	0,22 ± 0,01	0,89 ± 0,01
20	0,14 ± 0,02	0,93 ± 0,02
30	0,10 ± 0,01	0,91 ± 0,01

<sup>a</sup>Valor médio (n = 2) ± estimativa do desvio padrão.

<sup>b</sup> Limite de detecção (LD) = 0,2 µg L<sup>-1</sup> (0,0002 mg L<sup>-1</sup>)



**Figura 6** - Influência do tempo de exposição da amostra à radiação UV para oxidação do As(III) na presença do filme de TiO<sub>2</sub> e luz. Tempo estudado 30 minutos. As(III) 1,0 mg L<sup>-1</sup>; TiO<sub>2</sub> 10 % (m/v); pH: 7,0; UV 125 W. Os experimentos foram realizados em duplicatas.

#### 4.5 - Efeito da radiação UV na oxidação do As(III)

As soluções contendo As(III) 1,0 mg L<sup>-1</sup> a pH 7,0 foram mantidas sob radiação durante 30 minutos para determinar a quantidade de As(III) oxidada, na ausência do filme de TiO<sub>2</sub>. Os resultados da tabela 9 e figura 7 mostram que a oxidação de As(III) a As(V) também ocorre na ausência de TiO<sub>2</sub>, mas a reação é mais lenta que na presença do mesmo (figura 6). A oxidação de 50% de As(III) a As(V) ocorre em 15 minutos de reação, sendo este valor, alcançado em apenas 5 minutos quando se utiliza o filme de TiO<sub>2</sub>. Além disso, a oxidação máxima atingida é de 0,85 mg L<sup>-1</sup> para As (V) e o residual de As(III) remanescente é de 0,25 mg L<sup>-1</sup>. Estes resultados são melhores que o encontrado por BISSEN et al (2001), que estudaram a oxidação de uma solução contendo 1,0 mg L<sup>-1</sup> de As(III) por radiação UV, onde se observou a oxidação de 54% do As(III) a As(V) em um tempo de 45 minutos. ZHANG et al. (2006), realizaram o mesmo estudo, porém, utilizando uma concentração de As(III) inicial de 100,0 mg L<sup>-1</sup> e concluíram que a taxa

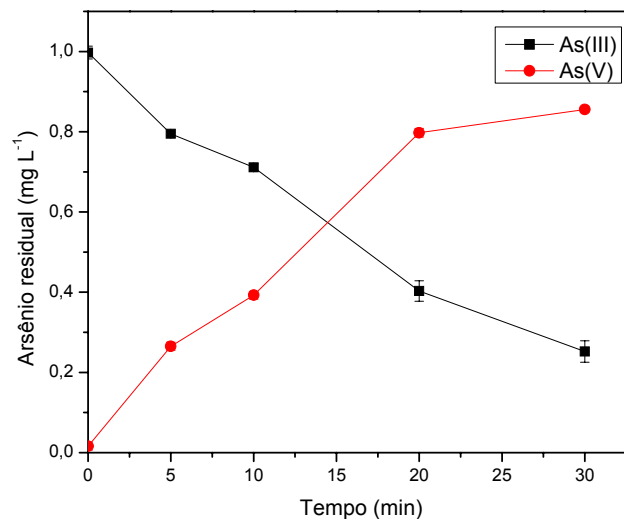
de reação de oxidação é aproximadamente 1/3 daquela em que se usou fotocatalisador  $\text{TiO}_2$  em suspensão.

**Tabela 9** - Concentrações de As(III) e As(V) após oxidação na presença de radiação UV e ausência de  $\text{TiO}_2$

Tempo (min)	<sup>a</sup> As(III) $\text{mg L}^{-1}$	<sup>a</sup> As(V) $\text{mg L}^{-1}$
0	$0,99 \pm 0,02$	<LD <sup>b</sup>
5	$0,79 \pm 0,01$	$0,26 \pm 0,01$
10	$0,70 \pm 0,01$	$0,38 \pm 0,01$
20	$0,40 \pm 0,03$	$0,79 \pm 0,01$
30	$0,25 \pm 0,03$	$0,85 \pm 0,01$

<sup>a</sup>Valor médio ( $n = 2$ )  $\pm$  estimativa do desvio padrão.

<sup>b</sup> Limite de detecção (LD) =  $0,2 \mu\text{g L}^{-1}$  ( $0,0002 \text{ mg L}^{-1}$ )



**Figura 7** - Influência do tempo de exposição na oxidação do As(III) usando radiação UV e na ausência do filme de  $\text{TiO}_2$ . Tempo estudado 30 minutos. As(III)  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ ; pH: 7,0. Os experimentos foram realizados em duplicatas.

Um fator que explica a oxidação do As(III) na ausência de  $\text{TiO}_2$  é que o espectro de absorção para o As(III) mostra que ele absorve radiação UV em comprimentos de onda abaixo de 260 nm (BISSÉN et al., 2001). A radiação emitida pela lâmpada de vapor de mercúrio apresenta linhas de emissão de comprimentos de onda no intervalo de 80 a 3000 nm. A oxidação ocorre devido a um residual de radiação abaixo de 260 nm. Adicionalmente, a oxidação de As(III) também pode ser pelo aumento da

temperatura da amostra durante a irradiação (BISSEN et al., 2001). A temperatura da solução dentro do reator atingiu o valor de 40 °C e saía do banho de gelo aproximadamente 35° C.

#### 4.6 - Efeito do oxigênio dissolvido na oxidação do As(III)

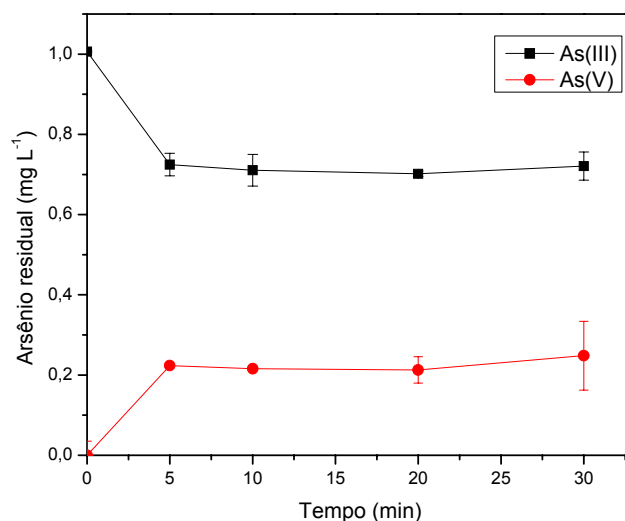
Foi realizado experimento utilizando solução contendo 1,0 mg L<sup>-1</sup> de As(III) a pH 7,0 na ausência de TiO<sub>2</sub> e radiação UV, para avaliar a existência de algum outro fator que poderia influenciar no processo de oxidação. Observando-se os dados da tabela 10 e figura 8, verifica-se que mesmo na ausência de TiO<sub>2</sub> e radiação UV, ocorreu uma oxidação do As(III) de 20%. No reator, a água é recirculada e entra constantemente em contato com o oxigênio do ar. Esta pequena, mas considerável oxidação, é explicada pela presença de oxigênio dissolvido na água. A presença de O<sub>2</sub> na oxidação de As(III) a As(V) é termodinamicamente favorável mas cineticamente lenta (BISSEN et al., 2001). Neste caso, a taxa de oxidação do As(III) é extremamente lenta. O estudo vem reforçar a hipótese de que a exposição das amostras à radiação UV provenientes da lâmpada é imprescindível para permitir uma oxidação mais eficiente do As(III), ou seja, a radiação UV acelera a oxidação do As(III).

**Tabela 10** - Concentrações de As(III) e As(V) após oxidação na ausência de radiação UV e TiO<sub>2</sub>

Tempo (min)	<sup>a</sup> As(III) mg L <sup>-1</sup>	<sup>a</sup> As(V) mg L <sup>-1</sup>
0	1,00 ± 0,01	<LD <sup>b</sup>
5	0,75 ± 0,03	0,22 ± 0,01
10	0,75 ± 0,04	0,21 ± 0,01
20	0,74 ± 0,01	0,21 ± 0,03
30	0,76 ± 0,03	0,23 ± 0,09

<sup>a</sup>Valor médio (n = 2) ± estimativa do desvio padrão.

<sup>b</sup> Limite de detecção (LD) = 0,2 µg L<sup>-1</sup> (0,0002 mg L<sup>-1</sup>)



**Figura 8** - Influência do tempo de exposição na oxidação do As (III) na ausência do filme de  $\text{TiO}_2$  e de radiação UV. Tempo estudado 30 minutos. As (III)  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ ; pH: 7,0. Os experimentos foram realizados em duplicatas.

#### 4.7 - Adsorção de arsênio no filme de $\text{TiO}_2$ por um tempo de 30 minutos

Como o intuito de determinar a quantidade de As(III) e As(V) adsorvido na superfície de  $\text{TiO}_2$ , foi utilizada um solução contendo As(III)  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$  a pH 7,0, mantendo-se um tempo de 30 minutos de contato com o filme. Um experimento sem irradiação também foi utilizado como anteriormente, porém, utilizando-se  $\text{TiO}_2$ . Observa-se que os valores das concentrações de arsênio residual tanto na figura 8 quanto na figura 9 estão muito próximos. Como já era esperado, o processo de adsorção do arsênio sobre a superfície de  $\text{TiO}_2$  ocorre, de forma mais expressiva, em tempos superiores há 30 minutos como mostrado anteriormente. Desta forma, pode-se concluir que a diminuição de 20% da concentração do As(III) residual é realizado pelo oxigênio dissolvido.

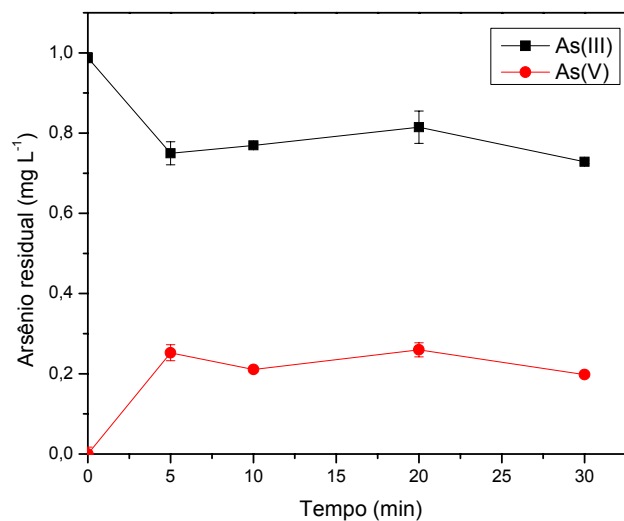
Os valores da tabela 11 estão representados graficamente na figura 9.

**Tabela 11** - Concentrações de As(III) e As(V) após oxidação na ausência de radiação UV e presença de TiO<sub>2</sub>

Tempo (min)	<sup>a</sup> As(III) mg L <sup>-1</sup>	<sup>a</sup> As(V) mg L <sup>-1</sup>
0	0,99 ± 0,01	LD <sup>b</sup>
5	0,75 ± 0,03	0,25 ± 0,02
10	0,77 ± 0,01	0,21 ± 0,01
20	0,81 ± 0,04	0,26 ± 0,02
30	0,77 ± 0,01	0,20 ± 0,01

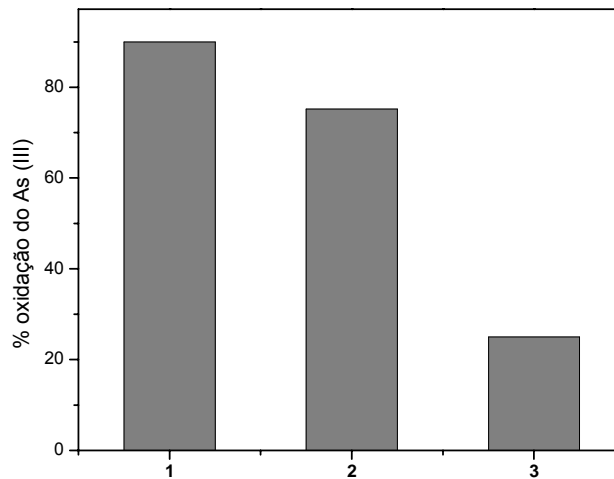
<sup>a</sup>Valor médio (n = 2) ± estimativa do desvio padrão.

<sup>b</sup> Limite de detecção (LD) = 0,2 µg L<sup>-1</sup> (0,0002 mg L<sup>-1</sup>)



**Figura 9** - Influência do tempo de exposição na adsorção do arsênio no filme de TiO<sub>2</sub> na ausência de radiação. Tempo 30 minutos. As(III) 1,0 mg L<sup>-1</sup>; TiO<sub>2</sub> 10 % (m/v); pH: 7,0. Os experimentos foram realizados em duplicatas.

A análise do gráfico representado na figura 10 mostra as percentagens de oxidação do As(III) obtidas nos itens 4.4, 4.5 e 4.6, verifica-se que uma oxidação de 90% é alcançada quando realizou-se a oxidação na presença de TiO<sub>2</sub> e luz. O valor de 78% é atingido quando se utilizou somente radiação UV. O oxigênio dissolvido tem uma influência de cerca de 20% na oxidação de As(III) e As(V). Verificou-se também que com um tempo de recirculação da amostra no fotoreator de 30 minutos, não ocorre adsorção apreciável de arsênio no filme de TiO<sub>2</sub>.



**Figura 10** - Porcentagem de oxidação de As(III): **1** - radiação UV e TiO<sub>2</sub>, **2** - somente radiação UV, **3** - influência do oxigênio dissolvido (ausência do filme de TiO<sub>2</sub> e radiação UV).

#### 4.8 - Influência da concentração inicial de As(III).

Nesta etapa, avaliou-se o efeito da concentração inicial de As(III), utilizando as concentrações de 1,0; 2,0 e 3,0 mg L<sup>-1</sup> de As(III). Foram empregadas as mesmas condições de oxidação de As(III), ou seja, concentração de TiO<sub>2</sub> 10% m/v, pH 7,0 e o tempo de oxidação de 30 minutos.

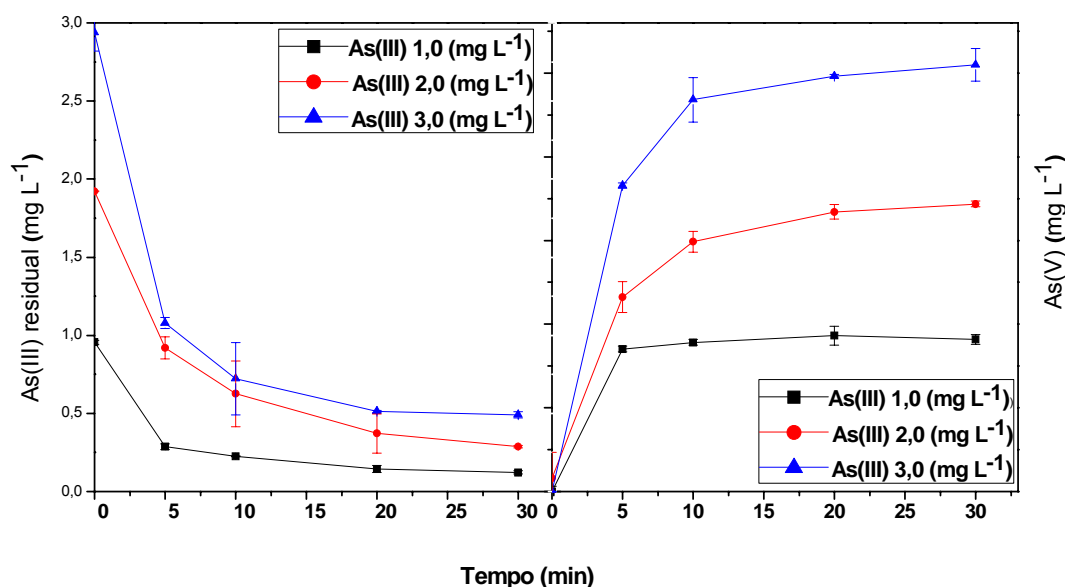
Observando-se os dados da tabela 12 e figura 11, verifica-se que, quanto maior a concentração de As(III) inicial, maior é a concentração residual do mesmo. Para uma concentração inicial de 3,0 mg L<sup>-1</sup> o residual de As(III) é de 0,45 mg L<sup>-1</sup>. Para uma concentração inicial de 2,0 mg L<sup>-1</sup>, o residual atinge o valor de 0,29 mg L<sup>-1</sup> e para a concentração inicial de 1,0 mg L<sup>-1</sup> o residual é de cerca de 0,1mg L<sup>-1</sup>.

**Tabela 12** - Concentrações residuais de As(III) e As(V) após oxidação

Tempo (min)	Concentração inicial de As(III) (mg L <sup>-1</sup> )					
	1,0		2,0		3,0	
	Concentração de As(III) e As(V) após o processo de oxidação (mg L <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>					
	As(III)	As(V)	As(III)	As(V)	As(III)	As(V)
0	0,96 ± 0,01	<LD <sup>b</sup>	1,92 ± 0,01	0,08 ± 0,01	2,94 ± 0,11	<LD <sup>b</sup>
5	0,29 ± 0,02	0,85 ± 0,02	0,92 ± 0,07	1,16 ± 0,09	1,08 ± 0,04	1,83 ± 0,02
10	0,22 ± 0,01	0,89 ± 0,02	0,63 ± 0,21	1,49 ± 0,06	0,72 ± 0,23	2,34 ± 0,13
20	0,14 ± 0,02	0,93 ± 0,06	0,37 ± 0,13	1,67 ± 0,04	0,51 ± 0,01	2,48 ± 0,01
30	0,12 ± 0,01	0,91 ± 0,03	0,29 ± 0,01	1,72 ± 0,02	0,45 ± 0,02	2,54 ± 0,10

<sup>a</sup>Valor médio (n = 2) ± estimativa do desvio padrão.

<sup>b</sup> Limite de detecção (LD) = 0,2 µg L<sup>-1</sup> (0,0002 mg L<sup>-1</sup>)



**Figura 11** -.Concentrações de As(V) e As(III) após oxidação de uma solução de As(III) nas concentrações iniciais 1,0 mg L<sup>-1</sup>, 2,0 mg L<sup>-1</sup> e 3,0 mg L<sup>-1</sup>.TiO<sub>2</sub> 10 % m/v; pH: 7,0. Tempo estudado 30 minutos. Os experimentos foram realizados em duplicatas.

Observa-se que, partindo-se de uma concentração inicial de 3,0 mg L<sup>-1</sup> de As(III), a concentração de As(V) resultante é de 2,54 mg L<sup>-1</sup>. Para uma concentração de 2,0 mg L<sup>-1</sup> de As(III), a quantidade de As(V) gerada é de 1,72 mg L<sup>-1</sup> e a concentração de As(V) produzida a partir de uma solução de 1,0 mg L<sup>-1</sup> é de 0,91 mg L<sup>-1</sup>.

Os resultados indicam que o processo torna-se mais adequado para valores de concentrações de As(III) de 1,0 mg L<sup>-1</sup> ou inferiores uma vez que proporcionam quantidades menores de As(III) residuais. O processo pode ser aplicado no tratamento de águas de minas, bicas e rios da região do Quadrilátero Ferrífero uma vez que a concentração máxima já encontrada de arsênio em amostras de água de mina foi de 1,2 mg L<sup>-1</sup> (PEREIRA, 2005).

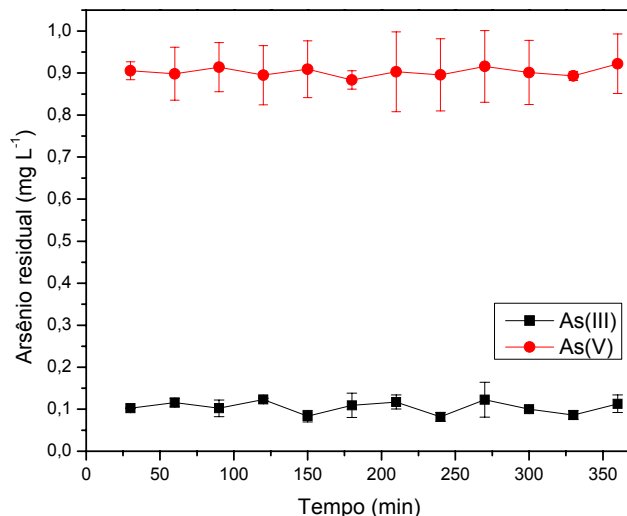
#### 4.9 - Avaliação da durabilidade do filme de TiO<sub>2</sub> na superfície interna do fotoreator

Verifica-se a partir da tabela 13 e figura 12, que o filme de TiO<sub>2</sub> promoveu uma oxidação do As(III) por um período de tempo mínimo de 6 horas mantendo a taxa de oxidação em cerca de 90%. Isto mostra que o filme de TiO<sub>2</sub> apresenta boa durabilidade na superfície do fotoreator, sendo realizados 12 experimentos de 30 minutos cada um sem a necessidade de troca do filme.

**Tabela 13** - Concentrações de As(III) e As(V) utilizando um mesmo filme de TiO<sub>2</sub>

Tempo (min)	<sup>a</sup> As(III) mg L <sup>-1</sup>	<sup>a</sup> As(V) mg L <sup>-1</sup>
30	0,11 ± 0,00	0,90 ± 0,02
60	0,11 ± 0,01	0,90 ± 0,06
90	0,10 ± 0,02	0,91 ± 0,05
120	0,12 ± 0,00	0,89 ± 0,07
150	0,08 ± 0,01	0,91 ± 0,06
180	0,11 ± 0,02	0,88 ± 0,02
210	0,12 ± 0,03	0,90 ± 0,09
240	0,08 ± 0,02	0,89 ± 0,08
270	0,12 ± 0,03	0,91 ± 0,08
300	0,10 ± 0,01	0,90 ± 0,07
330	0,09 ± 0,01	0,89 ± 0,01
360	0,11 ± 0,01	0,92 ± 0,07

<sup>a</sup>Valor médio (n= 2) ± estimativa do desvio padrão.



**Figura 12** - Concentração de As residual a partir das concentrações As(III) 1,0 mg L<sup>-1</sup>, TiO<sub>2</sub> 10 % (m/v); pH: 7,0. Tempo estudado 360 minutos. Os experimentos foram realizados em duplicatas.

O reator possibilita tratar 1,7 litros de amostra a cada ensaio, sendo que no experimento foi tratado um total de 24 litros de solução contendo 1,0 mg L<sup>-1</sup> de As(III). A inspeção visual da superfície do filme de TiO<sub>2</sub> no interior do fotoreator, mostrou que o mesmo não apresentou desgaste pelo tratamento de 24 litros de água. O filme de TiO<sub>2</sub> apresentou-se fortemente aderido na superfície interna do tubo de vidro. Para ser removido das paredes do fotoreator, deve-se utilizar material abrasivo (palha de aço). Este fato mostra que o filme de TiO<sub>2</sub> apresenta boa resistência, o que proporciona um bom tempo de vida útil. Esta é uma das principais vantagens do processo de fotooxidação utilizado, pois não requer gasto de reagentes para a oxidação de As(III) e além disso, o TiO<sub>2</sub> é inerte no meio ambiente.

#### 4.10- Influência da concentração de ferro na remoção de As

Massas crescentes de sulfato férrico foram adicionadas a alíquotas de amostra previamente oxidada no fotoreator contendo concentrações iniciais de 0,896 e 0,105 mg L<sup>-1</sup> de As(V) e As(III), respectivamente. Verifica-se, a partir

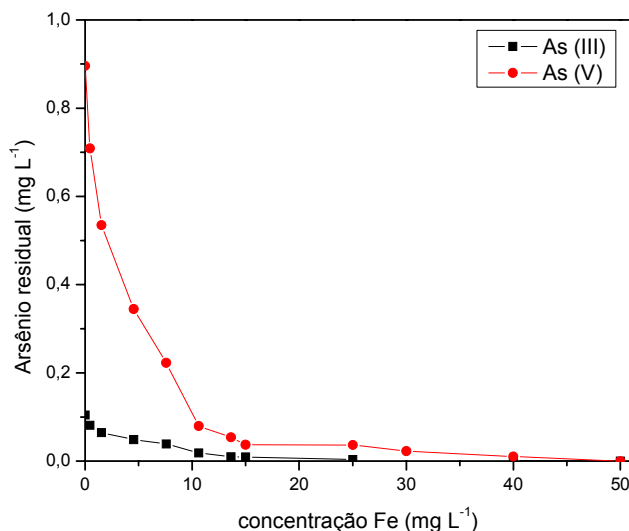
tabela 14 e figura 13 que as dosagens de Fe(III) adicionadas através do sal sulfato férrico  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  influenciaram na concentração de arsênio residual da água. Quando a concentração de Fe(III) de  $50 \text{ mg L}^{-1}$  foi utilizada, o valor da concentração de arsênio residual para ambas as espécies apresentaram-se abaixo do LD (Limite de detecção da técnica de Absorção Atômica com Gerador de Hidretos).

**Tabela 14** - Resultados da remoção de As(III) e As(V) utilizando diferentes concentrações de Fe(III)

Fe ( $\text{mg L}^{-1}$ )	<sup>a</sup> As (V) $\text{mg L}^{-1}$	<sup>a</sup> As(III) $\text{mg L}^{-1}$
0,00	$0,896 \pm 0,021$	$0,105 \pm 0,002$
0,45	$0,709 \pm 0,022$	$0,081 \pm 0,007$
1,52	$0,535 \pm 0,031$	$0,065 \pm 0,003$
4,54	$0,344 \pm 0,028$	$0,049 \pm 0,001$
7,58	$0,223 \pm 0,004$	$0,039 \pm 0,007$
10,61	$0,079 \pm 0,010$	$0,019 \pm 0,000$
13,64	$0,051 \pm 0,020$	$0,010 \pm 0,003$
15,00	$0,037 \pm 0,031$	$0,011 \pm 0,009$
25,00	$0,037 \pm 0,028$	$0,003 \pm 0,001$
30,00	$0,022 \pm 0,020$	$0,002 \pm 0,001$
40,00	$0,013 \pm 0,010$	$0,001 \pm 0,001$
50,00	<LD <sup>b</sup>	<LD <sup>b</sup>

<sup>a</sup>Valor médio ( $n = 2$ )  $\pm$  estimativa do desvio padrão.

<sup>b</sup> Limite de detecção (LD) =  $0,2 \mu\text{g L}^{-1}$  ( $0,0002 \text{ mg L}^{-1}$ )



**Figura 13** - Influência da concentração de Fe(III) na remoção de arsênio. As concentrações de Fe estudadas foram de: 0,50; 1,50; 4,50; 7,50; 10,50; 13,50; 15,00; 25,00; 30,00; 40,00 e 50,00 mg L<sup>-1</sup>. As(III) inicial de 0,10 mg L<sup>-1</sup> e As(V) 0,89 mg L<sup>-1</sup> a pH 7,0. Os experimentos foram realizados em duplicatas.

Resultados semelhantes foram relatados por WICKRAMASINGHE et al (2004), que avaliaram a influência da concentração de As(V) residual com a dosagem de sulfato férrico adicionado. Partindo de uma amostra contendo uma concentração As(V) inicial de 0,060 mg L<sup>-1</sup>, obteve uma remoção de 100% quando a concentração de Fe(III) de 12 mg L<sup>-1</sup> em pH 6,8 foi utilizada. A suspensão foi filtrada usando filtro de 0,22 µm. Esta remoção pode ser justificada pelo fato de os íons férricos serem rapidamente hidrolisados na água e com este processo, forma-se o precipitado ferrihidrita (FeHO<sub>8</sub>.4H<sub>2</sub>O) (WICKRAMASINGHE et al, 2004). Posteriormente, o arsenato é adsorvido sobre a superfície dos óxidos formados (JAIN & LOEPPERT, 2000; MENG et al, 2000). Quanto maior a dosagem de íons férricos, mais óxidos de ferro precipitados são formados, conduzindo a uma maior área superficial para adsorção do arsenato e conseqüentemente uma concentração residual menor de arsênio. O rendimento dos óxidos formados depende da taxa de hidrólise,

pH da solução, temperatura, concentração de ferro e da presença de outros ânions (WICKRAMASINGHE et al, 2004).

Segundo THIRUNAVUKKARASU et al (2005), a eficiência do processo de coagulação depende da concentração inicial de arsênio. Quanto maior a concentração inicial, maior a quantidade de arsênio residual e maior quantidade de ferro é requerida para uma remoção total.

Para o As(III), uma remoção mais efetiva, ou seja, uma menor concentração de arsênio residual é obtida e uma menor quantidade de ferro é requerida para o processo, quando o pH da amostra está em torno de 9,0 (NENOV et al, 1992). Porém, como as amostras apresentavam uma concentração de As(V) superior às de As(III), condições como o valor de pH, devem ser consideradas, pois deve-se remover o As(V) que é a espécie predominante.

O valor de pH indicado para uma maior adsorção do As(V) pelos óxidos de ferro aumenta com a diminuição do pH na faixa de 4-9 (RAVEN et al., 1998; JAIN & LOEPPERT, 2000; MENG & KORFIATIS, 2000). SONG et al. (2006) estudaram a remoção de As(V) por coagulação com íons férricos e concluíram que, numa faixa ácida, a remoção de arsênio é maior (acima de 99%), em uma faixa alcalina de pH, a remoção de arsênio diminui com o aumento de pH. Este mesmo autor comprova que uma remoção em torno de 97% é obtida quando o valor de pH é 7,0. Obviamente, uma menor concentração de ferro seria requerida se o valor de pH utilizado fosse em uma faixa ácida. Porém, neste trabalho o valor de pH utilizado foi 7,0 o que proporciona a diminuição de mais uma etapa do processo de remoção de arsênio, tanto em escala real como de bancada, bem como, diminuição dos custos no tratamento de água para o consumo humano.

Tem sido relatado que o processo de coagulação e a formação de hidróxido de ferro utilizando sais de ferro é mais efetivo para remoção de As(V) que de As(III). Neste caso, quando maiores concentrações de As(III) estão presentes, a oxidação para converter As(III) a As(V) é necessária antes do processo de coagulação. Estudos realizados comprovaram uma forte evidência

de que o arsenato adsorve fortemente sobre a superfície dos óxidos de ferro e hidróxidos de ferro, formando um complexo binuclear bidentado (JAIN & LOEPPERT, 2000; MENG et al, 2000).

Após o processo de oxidação no reator, a concentração de As(V) obtida foi cerca de 9 vezes maior que a de As(III). A figura 13 mostra que o decaimento da concentração de As(III) é menor comparado ao As(V). Estes resultados estão de acordo com dados da literatura que comprovam a maior adsorção do As(V) comparado ao As(III) sobre óxidos e hidróxidos de ferro (JAIN & LOEPPERT, 2000; MENG et al, 2000). Isto demonstra a necessidade de uma etapa de oxidação prévia do As(III) a As(V) para melhorar a eficiência do processo de adsorção e diminuir a quantidade de ferro utilizada para o tratamento de águas contaminadas com arsênio.

#### **4.11 - Caracterização física e química das amostras de águas**

Os parâmetros físico-químicos: pH, Eh, temperatura, condutividade elétrica, oxigênio dissolvido e sólidos totais obtidos das amostras de água coletadas em minas subterrâneas, bicas, torneira de uma residência e do Ribeirão do Carmo estão representados na tabela 15.

**Tabela 15** - Características físicas e químicas das águas coletadas da cidade de Ouro Preto-MG.

<b>Amostra</b>	<b>pH</b>	<b>T (°C)</b>	<b>Eh (mV)</b>	<b>ST (mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Cond μS.cm<sup>-1</sup></b>	<b>OD mg L<sup>-1</sup></b>
<b>Padre Faria</b>	7,0	19,1	400	134	141,1	9,3
<b>Residência</b>	6,9	22,2	367	104	110,2	8,9
<b>Lages</b>	6,7	19,3	300	138	143,9	10,5
<b>Fonte do Bem-Querer</b>	6,0	19,4	420	22	23,0	9,3
<b>Marília de Dirceu</b>	6,8	26,6	388	26	27,1	8,9
<b>Ribeirão do Carmo</b>	6,8	21,3	116	373	150,0	6,1

As amostras de águas apresentaram valores de pH dentro dos limites estabelecidos pela Resolução CONAMA 357/05, que estão na faixa de 6,0 a 9,0 (CONAMA, 2005).

A temperatura é uma condição importante em diversos estudos de controle de qualidade de águas. Um aumento da temperatura provoca o aumento da velocidade das reações. Por outro lado, diminui a solubilidade de gases dissolvidos na água, em particular o oxigênio. A temperatura das amostras variou de 19,1 a 22,2 °C. Variações de temperatura são parte do regime climático normal, e corpos de água naturais apresentam variações sazonais e diurnas, bem como estratificação vertical. A temperatura superficial é influenciada por fatores tais como latitude, altitude, estação do ano, período do dia, taxa de fluxo e profundidade (CETESB, 2007).

A condutividade é uma expressão numérica da capacidade de uma água conduzir a corrente elétrica. Depende das concentrações iônicas e da temperatura e indica a quantidade de sais existentes na coluna d'água, e,

portanto, representa uma medida indireta da concentração de poluentes. A condutividade também fornece uma boa indicação das modificações na composição de uma água, especialmente na sua concentração mineral, mas não fornece nenhuma indicação das quantidades relativas dos vários componentes. À medida que mais sólidos dissolvidos são adicionados, a condutividade da água aumenta. Altos valores podem indicar características corrosivas da água (CETESB, 2007).

As amostras apresentaram concentrações de sólidos totais dissolvidos dentro dos limites estabelecidos pela legislação brasileira (CONAMA, 2005). Estes valores indicam a quantidade de sais dissolvidos na água.

O teor de oxigênio dissolvido na água varia principalmente com a temperatura e com a altitude. Quanto maior sua concentração, melhor a qualidade da água. Este parâmetro é usado para verificar a qualidade das águas superficiais. Os valores obtidos nas amostras apresentaram-se dentro dos limites estabelecidos pela legislação brasileira indicando boas condições de aeração e baixa quantidade de espécies químicas capazes de consumir o oxigênio (matéria orgânica biodegradável) (MACÊDO, 2003). A amostra correspondente ao Ribeirão do Carmo apresentou o menor valor de oxigênio dissolvido indicando a presença de matéria orgânica possivelmente decorrente de esgoto doméstico ou industrial lançado no rio.

De acordo com os dados da tabela 16, o arsênio foi detectado em todos os pontos de coleta. O As(V) foi encontrado em concentrações variando de 2,46 a 181,49  $\mu\text{g L}^{-1}$  e As(III) variando de 1,54 a 25,95  $\mu\text{g L}^{-1}$ . As amostras que contém concentrações impróprias para o consumo humano correspondem às bicas de Padre Faria, residência, Lages e Ribeirão do Carmo. Cabe lembrar que as concentrações de As determinadas nas amostras de água são representativas do momento da amostragem e podem sofrer variações em seus valores, para mais ou para menos, ao longo do tempo. Isto porque há uma relação direta entre as concentrações de As(V) e o regime pluviométrico. Segundo GONÇALVES et al (2007), nos períodos mais chuvosos, os valores das concentrações de As(V) são mais altas. A coleta foi realizada em um

período menos chuvoso desta maneira, os pontos de coleta podem apresentar valores mais altos de arsênio em outras épocas do ano.

**Tabela 16** - Concentrações de As(III) e As (V) em amostras de águas coletadas na cidade de Ouro Preto e Ribeirão do Carmo

<b>Locais de Coleta</b>	<b><sup>a</sup>As (III) <math>\mu\text{g L}^{-1}</math></b>	<b><sup>a</sup>As (V) <math>\mu\text{g L}^{-1}</math></b>
<b>Padre Faria</b>	25,95 $\pm$ 0,11	181,49 $\pm$ 0,29
<b>Residência</b>	9,06 $\pm$ 0,04	91,50 $\pm$ 1,70
<b>Lages</b>	1,54 $\pm$ 0,09	12,77 $\pm$ 0,21
<b>Fonte do Bem-Querer</b>	< LD <sup>b</sup>	2,70 $\pm$ 0,01
<b>Marília de Dirceu</b>	< LD	2,46 $\pm$ 0,01
<b>Ribeirão do Carmo</b>	6,30 $\pm$ 0,34	41,0 $\pm$ 3,10

<sup>a</sup>Valor médio (n = 3)  $\pm$  estimativa do desvio padrão.

<sup>b</sup> Limite de detecção (LD) = 0,2  $\mu\text{g L}^{-1}$  (0,0002 mg L<sup>-1</sup>)

Observa-se que, a espécie de As(III) apresentou valores de concentração muito menores que a espécie de As(V). O potencial redox e pH são fatores mais importantes no controle da especiação de As (SMEDLEY & KINNIBURGH, 2002). As águas coletadas apresentavam características oxidantes, ou seja, valores de Eh altos e pH menores que 7,0 e valores de oxigênio dissolvido entre 6,0 e 10,0 (tabela 15).

As altas concentrações de arsênio encontradas nas amostras de água da região do quadrilátero ferrífero se devem principalmente ao processo de oxidação natural da arsenopirita e da pirita encontradas nas rochas auríferas sulfetadas. O processo de oxidação desses sulfetos é promovido pelo intemperismo, há a formação de escorodita (FeAsO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O) ou de arsenato de ferro com baixa cristalinidade, e a liberação do As em solução para a água subterrânea. Posteriormente, devido à elevação do pH do meio, há a dissolução incongruente da escorodita ou do arsenato de ferro com baixa cristalinidade previamente formados, o que resulta na formação de goethita e liberação do As em solução para a água subterrânea (BORBA et al, 2003).

A presença de metais como Na, K, Ca, Mg, Al, Mn e Fe na água, está provavelmente associada com intemperismo dos minerais (GONÇALVES et al,

2007). Na tabela 17 estão representadas as concentrações desses metais presentes na amostras coletadas.

**Tabela 17** - Concentração de metais nas amostras de águas

Locais de coleta	<sup>a</sup> Média ± Desvio-Padrão (mg L <sup>-1</sup> )						
	Na	Ca	Mg	K	Al	Mn	Fe
<b>Padre Faria</b>	8,28 ± 0,15	13,27 ± 1,80	3,79 ± 0,04	0,27 ± 0,01	< 0,55 <sup>b</sup>	0,08 ± 0,01	0,09 ± 0,01
<b>Residência</b>	5,20 ± 0,04	7,17 ± 1,68	3,75 ± 0,08	0,41 ± 0,07	< 0,55	0,10 ± 0,04	< 0,006
<b>Lages</b>	7,20 ± 0,02	13,19 ± 0,03	4,13 ± 0,06	0,35 ± 0,07	< 0,55	0,06 ± 0,05	0,06 ± 0,01
<b>Fonte do Bem Querer</b>	1,80 ± 0,01	2,06 ± 0,16	3,10 ± 0,11	0,36 ± 0,21	0,74 ± 0,05	0,14 ± 0,01	< 0,006
<b>Marilia de Dirceu</b>	1,21 ± 0,01	2,87 ± 0,25	2,97 ± 0,10	0,07 ± 0,01	< 0,55	0,10 ± 0,01	0,07 ± 0,01
<b>Ribeirão do Carmo</b>	3,01 ± 0,01	4,70 ± 0,02	4,83 ± 0,27	0,13 ± 0,09	0,29 ± 0,01	0,07 ± 0,01	1,1 ± 0,08

<sup>a</sup>Valor médio (n = 3) ± estimativa do desvio padrão

<sup>b</sup>valores precedidos pelo símbolo < indicam limite de detecção.

#### 4.12 - Aplicação do processo de oxidação e remoção de arsênio das amostras de águas

O processo de oxidação e remoção com sulfato férrico foi aplicado nas amostras de águas coletadas na cidade de Ouro Preto e no Ribeirão de Carmo, MG, em que os valores se encontram acima dos limites máximos permitidos. Os resultados são representados na tabela 18. Observa-se que após o processo, tanto as concentrações de As(III) quanto as concentrações de As(V) apresentaram valores abaixo do limite de detecção. Segundo PEREIRA (2005), um dos fatores que colaboram para a eficiência do processo é a baixa concentração de matéria orgânica existente nessas águas (tabela 20).

**Tabela 18** - Resultados obtidos na oxidação de As(III) e remoção de As(V) após aplicação de oxidação e remoção com  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

Locais de Coleta	<sup>a</sup> As (III) $\mu\text{g L}^{-1}$	<sup>a</sup> As (V) $\mu\text{g L}^{-1}$	<sup>c</sup> As(III) $\mu\text{g L}^{-1}$	<sup>c</sup> As (V) $\mu\text{g L}^{-1}$
Padre Faria	25,95 ± 0,11	181,49 ± 0,29	< LD <sup>b</sup>	< LD
Residência	9,06 ± 0,04	91,50 ± 1,70	< LD	< LD
Lages	1,54 ± 0,09	12,77 ± 0,21	<LD	< LD
Ribeirão do Carmo	6,30 ± 0,34	41,00 ± 3,10	<LD	<LD

<sup>a</sup>Valor médio (n = 2) ± estimativa do desvio padrão antes da remoção

<sup>b</sup> Limite de detecção (LD) = 0,2  $\mu\text{g L}^{-1}$  (0,0002  $\text{mg L}^{-1}$ )

<sup>c</sup>valores obtidos após processo de oxidação e remoção do arsênio

#### 4.13 - Adição de As(III) às amostras naturais

Com o objeto de avaliar o processo de oxidação de As(III) a As(V) pela fotocatalise heterogênea e posterior remoção através da adição de sulfato férrico, realizou-se a adição de quantidades de As(III) nessas águas para avaliar a eficiência alcançada pelo processo. Foram primeiramente adicionadas 1,0  $\text{mg L}^{-1}$  de As(III) e levadas no foreator para a exposição à radiação da

lâmpada UV e após os 30 minutos de oxidação, a amostra foi submetida ao processo de remoção com sulfato férrico. Após a aplicação do processo foram realizadas as leituras de As(III) e As(V). O mesmo processo foi realizado para a adição de  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$  de As(III). De acordo com os dados da tabela 19, observa-se que as concentrações de arsênio após o processo de fotooxidação e posterior adsorção em hidróxidos de ferro, atingiram valores abaixo do LD. Pelos resultados obtidos pode-se observar que a matriz das amostras não influenciou no processo de oxidação e remoção do arsênio nas águas coletadas. A presença de metais como Na, Ca, Mg, K, Al, Mg e Fe (tabela 17) e de íons como  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^-$  e  $\text{PO}_4^-$  (tabela 20) não influenciaram no processo de remoção de arsênio. Mesmo para a amostra de água de rio, que apresentava uma maior concentração de matéria orgânica, o processo mostrou-se eficaz.

**Tabela 19** - Resultados obtidos na oxidação de As(III) e remoção de As(V) após aplicação do processo de oxidação e remoção com  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ .

<b>Locais de Coleta</b>	<b><sup>a</sup>As (III) antes <math>\mu\text{g L}^{-1}</math></b>	<b><sup>a</sup>As (V) antes <math>\mu\text{g L}^{-1}</math></b>	<b>As (III) adic <math>\mu\text{g L}^{-1}</math></b>	<b><sup>c</sup>As (III) e As (V) <math>\mu\text{g L}^{-1}</math></b>
<b>Padre Faria</b>	25,95 ± 0,11	181,49 ± 0,29	1000	< LD <sup>b</sup>
<b>Residência</b>	9,06 ± 0,04	91,50 ± 1,7	1000	< LD
<b>Lages</b>	1,54 ± 0,09	12,77 ± 0,21	1000	< LD
<b>Fonte do Bem-Querer</b>	< LD <sup>b</sup>	2,70 ± 0,01	1000	< LD
<b>Marília de Dirceu</b>	< LD	2,46 ± 0,01	1000	< LD
<b>Ribeirão do Carmo</b>	6,30 ± 0,34	41,00 ± 3,1	1000	< LD

<sup>a</sup>Valor médio (n = 2) ± estimativa do desvio padrão<sup>b</sup>LD = 0,2  $\mu\text{g L}^{-1}$ <sup>c</sup>Resultado após oxidação e remoção com sulfato férrico

**Tabela 20** - Ânions e matéria orgânica presentes nos pontos de coleta

	<b>Média ± Desvio Padrão (mg L<sup>-1</sup>)<sup>a</sup></b>			
	<b>Cl<sup>-</sup></b>	<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	<b>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup></b>	<b>DQO</b>
<b>Padre Faria</b>	0,41 ± 0,1	5,7 ± 0,1	< 0,01 <sup>b</sup>	<10
<b>Residência</b>	0,37 ± 0,1	4,5 ± 0,2	< 0,01	<10
<b>Lages</b>	0,55 ± 0,1	6,5 ± 0,1	< 0,01	<10
<b>Fonte do Bem Querer</b>	0,05 ± 0,01	0,3 ± 0,1	< 0,01	<10
<b>Marília de Dirceu</b>	0,05 ± 0,01	0,3 ± 0,1	< 0,01	<10
<b>Ribeirão do Carmo</b>	0,20 ± 0,1	0,7 ± 0,1	0,025 ± 0	20,0 ± 7,1

<sup>a</sup>Valor médio (n=3) ± estimativa do desvio padrão

<sup>b</sup>Valores precedidos de < indicam limite de detecção

## 5. CONCLUSÕES

Em todos os experimentos usando o  $\text{TiO}_2$  como fotocatalisador imobilizado na superfície interna do fotoreator, a espécie  $\text{As(III)}$  foi oxidada a  $\text{As(V)}$ . A boa resistência e durabilidade do filme de  $\text{TiO}_2$  é uma das vantagens do processo de oxidação utilizado, pois não requer o uso de reagentes para realizar a oxidação. O  $\text{TiO}_2$  é inerte quando lançado no meio ambiente e também possui atividade bactericida quando utilizado no tratamento de águas.

O  $\text{TiO}_2$  10% (m/v), apresentou melhores resultados no processo de oxidação do  $\text{As(III)}$  a  $\text{As(V)}$ , possibilitando uma oxidação superior a 90%. A fotocatalise heterogênea se torna um método atrativo uma vez que diminui o consumo de ferro necessário para remoção do arsênio. Experimentos realizados na ausência de  $\text{TiO}_2$  e na presença de radiação UV mostraram que ocorre uma oxidação do  $\text{As(III)}$  em um tempo de 30 minutos de experimento possibilitando uma oxidação de 78%. O  $\text{As(III)}$  também pode ser oxidado pelo oxigênio dissolvido, porém, proporciona uma oxidação de 20%.

A reação catalisada pelo  $\text{TiO}_2$  não é significativamente dependente dos valores de pH da amostra, indicando que o processo de oxidação pode ser realizado em uma faixa de pH de 4,0 a 9,0.

O valor da concentração inicial de  $\text{As(III)}$  está diretamente relacionado à eficiência do processo oxidativo. O estudo realizado mostrou-se mais eficiente para amostras de água contendo concentrações de  $\text{As(III)}$  iguais ou inferiores a  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ . Este resultado indica que o processo é adequado para aplicação em águas da região do Quadrilátero Ferrífero, MG.

A aplicação da fotocatalise heterogênea catalisada por  $\text{TiO}_2$  imobilizado no fotoreator, para oxidação do  $\text{As(III)}$ , não estudada até então, agilizou o processo de oxidação e a eficiência de remoção.

Ao final do processo de oxidação e remoção quando aplicados em amostras de águas que tiveram a adição de 0,5 e de  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{As(III)}$ , pôde-

se verificar que após os tratamentos as concentrações de arsênio ficaram inferiores ao limite de detecção da técnica de Absorção Atômica com Gerador de Hidretos, que é de  $0,2 \mu\text{g L}^{-1}$ , tornando-as próprias para consumo humano.

Acredita-se, após os estudo realizados, que o fotoreator pode vir a ser utilizado nas regiões com contaminação de águas por arsênio para uso doméstico. Principalmente, se for utilizado na própria residência no tratamento de águas de beber.

## 6. Referências Bibliográficas

AIROLDI, C., FARIAS, R.F. Alcóxidos como precursores na síntese de novos materiais através do processo sol-gel. **Química Nova**, v.27, p.84-88, 2004.

ALBERICI, R.M., JARDIM,W.F. Photocatalytic degradation of phenol and chlorinated phenols using Ag-TiO<sub>2</sub> in a slurry reactor. **Water Research**. v.28, p. 1845, 1994.

ALBERICI, R.M. Destruição de compostos orgânicos voláteis em fase gasosa por fotocatalise heterogênea. Campinas, 1996, 112 p. **Tese de Doutorado em Química Analítica, Instituto de Química, UNICAMP**, 1996.

ALBERICI, R.M., JARDIM, W.F. Photocatalytic destruction of VOCs in the gas-phase using titanium dioxide. **Applied Catalysis Environmental B**, v. 14, p. 55-68, 1997.

ARGUELLO, R.A., CENGET, D.D., TELLO, E.E. Cancer yarsenicismo regional endemic en Cordoba. **Rev Argent Dermatosifilogr**, v.22, p. 461-48, 1938.

AUGUGLIARO, V., LITTER, M., PALMISANO, L., SORIA, J. The combination of heterogeneous photocatalysis with chemical and physical operations: A tool for improving the photoprocess performance. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 7, p.127-144, 2007.

AZEVEDO, F.A., CHASIN, A.A.M. **Metais: Gerenciamento da toxicidade**, p. 554, 2003.

BAHNEMANN, D. Photocatalytic water treatment: solar energy applications. **Solar Energy**, v. 77, p. 445-459, 2004.

BANG, S., PATEL, M., LIPPINCOTT, L., MENG, X. Removal of arsenic from groundwater by granular titanium dioxide adsorbent. **Chemosphere**, v. 60, p. 389-397, 2005.

BARRA, C. M., SANTELLI, R. E., ABRÃO, J. J., DE LA GUARDIA, M. Especiação de Arsênio, revisão. **Química Nova**, v.23, p.58, 2000.

BELTRÁN, F.J.,GARCÍA-ARAYA, J.F., ACEDO, B. Avanced oxidation of atrazine in water II. Ozonation combined with ultraviolet radiation. **Water Research**, v.28, n.10, p. 2165-2174, 1994.

BENITEZ, F.J., BELTRÁN-HEREDIA, J., GONZALES, T. Degradation by ozone and UV radiatin of the herbicide cyanazine. **Ozone Sci. Eng**, v.16, p. 213-234, 1994.

BISSEN, M., BARON, M.M.V., SCHINDELIN, A.J., FRIMMEL, F.H. TiO<sub>2</sub>-catalyzed photooxidation of arsenite to arsenate in aqueous samples. **Chemosphere**, v.44, p. 751-757, 2001.

BORBA, R.P., FIGUEIREDO, B.R., CAVALCANTE, J.A. Arsênio na água subterrânea em Ouro Preto e Mariana, Quadrilátero Ferrífero (MG). **Revista. Escola de Minas, Ouro Preto**, v. 57, p. 45-51, 2004.

BORBA, R. P., FIGUEIREDO, B. R., RAWLINS, B., MATSCHULLAT, J. **Rev. Bras. Geociênc**, v. 30, p. 554, 2000.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Resolução nº 357 de 17 de março de 2005.

BURGUERA, M., BURGUERA, J. L. Fow-injection eletrothermal atomic absorption spectrometry for arsenic using the Fleitmann raction. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 8, p. 229, 1993.

CARVALHO, L.M., NASCIMENTO, P.C., BOHRER, D., SCHARF, M., SILVA, M. R. Especificação analítica de compostos de arsênio empregando métodos voltamétricos e polarográficos: uma revisão comparativa de suas principais vantagens e aplicações. **Química Nova**, v. 27, p. 261-269, 2004.

CETESB, Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental. Variáveis de qualidade da água. [online] Disponível em Internet via www. URL: <http://www.cetesb.sp.gov.br>. Arquivo consultado em junho de 2007.

CHAMARO, E., MARCO, A.; ESPLUGAS, S. Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability. **Water Research**, v. 35, n.4, p.1047-1051, 2001.

CHO, M., CHUNG. H., CHOI, W., YOON, J. Linear correlation between inactivation of E. coli and OH radical concentration in TiO<sub>2</sub> photocatalytic disinfection. **Water Research**, v. 38, p. 1069-1077, 2004.

CIOLA, R. **Fundamentos da catálise**. Universidade de São Paulo, p. 377,1981.

CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente, Resolução nº 3, 17 de março de 2005, Brasília, DF, 2005.

DAVIS, A.P., HUANG, C.P. Removal of phenols from water by a photocatalytic oxidation process. **Water scienc Technology**, v.21, p.455-464, 1989.

DEDINA, J., TSALEV, D. L. **Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry**, 1995.

DESCHAMPS, E., CIMINELLI, V.S.T., WEIDLER, P.G., RAMOS, A.Y., Arsenic sorption onto soils enriched with manganese and iron minerals. **Clays Clay Miner**, v. 51, p.197–204, 2003.

DOMÈNECH, X., JARDIM, W.F., LITTER, M.I. **Processos Avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes**. In: CYTED. Eliminación de contaminantes por Fotocatálisis Heterogênea, 2001.

DRIEHAUS, W., JEKEL, M. Oxidations verfahren für dreiwertiges Arsen. In: JeKel, M. (Ed), Arsen in der Trinkwasserversorgung. **DVGW Schriftenreihe Wasser**, v. 82, p. 11-29. 1994;

DRIEHAUS, W., SEITH, R., JEKEL, M. Oxidation of arsenic (III) with manganese oxides in water treatment. **Water Research**, v. 29, p. 297-305, 1995.

ENGWALL, M.A., PIGNATELLO, J. J., GRASSO, D. Degradation and detoxification of the wood preservatives creosote and pentachlorophenol in water by the photo-Fenton reaction. **Water Research**, v. 33, n. 5, p. 1158-1158, 1999.

EPA, Office of Ground water and drinking water. Implementation guidance for the arsenic rule. **EPA report-816-D-02-005**, USA, 1998.

EPA, Treatment technologies for arsenic removal. **EPA report-600-S-05-006**, USA, 2005.

European commission Directive. 98/83/EC, related with drinking water quality intended for human consumption. **European commission Directive Brussels**, Belgium, 1998.

EVERSE, J., EVERSE, K.E., CRISHAM, M.B. **Peroxidases in chemistry and biology**, CRC PRESS, Boston v.2, p.5, 1991.

FERNANDEZ, A., LASSALETTA, G., JIMÉNEZ, V.M., JUSTO, A., GONZÁLEZ-ELIPE, A.R., HERRMANN, J.M., TAHIRI, H., AIT-ICHOU, Y. Preparation and characterization of TiO<sub>2</sub> photocatalysts supported on various rigid supports (glass, quartz and stainless steel). Comparative studies of photocatalytic activity in water purification. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 7, p.49-63, 1995.

FIGUEIREDO, B.R., DE La ROSA, R.T., SILVA, R.H.P. Natural vs. Anthropogenic input of arsenic in the Ribeira basin, SE Brazil. In IUGS. **International Geological Congress, 31**. Rio de Janeiro, abstracts, CD-Rom, 2000.

FOX, M. A., DULAY, M. T. Heterogeneous Photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 93, p.341-357, 1993.

FREIRE, R. S., PELEGRINI, R., KUBOTA, L.T., DURÁN, N. Novas Tendências para o Tratamento de Resíduos Contendo Espécies Organocloradas. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 504-511, 2000.

FREIRE, R.S., KUBOTA, L.T., DURAN, N. Remediation and toxicity removal from Kraft E1 paper Mill effluent by ozonization. **Environmental Technology**, v.22, p.897, 2001.

FREIRE, R.S. Efluente de indústria papeleira: processos alternativos de remediação e emprego de novas metodologias eletroanalíticas para determinação de compostos fenólicos. **Tese de doutorado. Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas**, p.185, 2002.

FRENZEL, W., TITZENTHALER, F., ELBEL,S. Selective determination of arsenite by flow injection spectrophotometry. **Talanta**, v. 41, p. 1965-1971, 1994.

GAO, Y-M., SHEN, H-S., DWIGHT, K., Wold, A. Preparation and photocatalytic properties of titanium (IV) oxide films. **Materials Research Bulletin**, v. 27, p. 1023-1030, 1992.

GONÇALVES, J.A.C., LENA, J.C., PAIVA, J.F., JR, H.A.N., PEREIRA, J.C. Arsenic in the groundwater of Ouro Preto (Brazil): its temporal behavior as influenced by the hydric regime and hydrogeology. **Environmental Geology**, In Press, 2007.

GONG, Z., LU, X., CULLEN, W.R., LE, X. C. Unstable trivalent arsenic metabolites, monomethylarsonous acid and dimethylarsinous acid. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.16, p.1409-1413, 2001.

GONG, Z., LU, X., MA, M. W, C., LE. X. C. Arsenic speciation analysis. **Talanta**, v. 58, p. 77-96, 2002.

GONG, Z., LU, X., WATT, C., H., HE, B., MUMFORD, J., NING, Z., XIA, Y., LE, X.C. Speciation analysis of arsenic in groundwater from Inner Mongolia with an emphasis on acid-leachable particulate arsenic. **Analytical Chimica Acta**, v. 555, p. 181- 187, 2006.

GREENBERG, A.E., EATON, A.D. **Standard methods for the examination of water and wastewater**, 20. ed, Washington: American Public Health Association, 1998.

GUILLARD, C; BEAUGIRAUD, B., DUTRIZ, C., HERRMANN, J., JAFFREZIC, H., JAFFREZIC-REULT, N., LACROIC, M., Physicochemical properties and photocatalytic activities of TiO<sub>2</sub>-films prepared by sol-gel methods. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 39, p.331-342, 2002.

HAMBSCH, B., RAUE, B., Brauch, H.J. Determination of arsenic (III) for the investigation of the microbial oxidation of arsenic (III) to arsenic (V). **Acta Hydrochim. Hydrobiol**, v.23, n. 4, p. 166-172, 1995.

HOFFMANN, N.R., MARTIN, S.T., CHOI, W.E. BAHNEMANN, D.W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. **Chemical Review**, v. 95, n.1, p.69-96,1995.

HOWARD, A.G., (Boro) Hydride Techniques in Trace Element Speciation **Journal Analytical Spectrometry**, v. 12, p.267, 1997.

HUNG, S.J., LEUPIN, O., Iron-catalyzed oxidation of arsenic (III) by hydrogen peroxide: pH-dependent formation of oxidants in the fenton reaction. **Science Environmental**, v.37, p. 2734-2742, 2003.

HUNG, D. Q., NEKRASSOVA, O., RICHARD, G. Analytical methods for inorganic arsenic in water: a review. **Talanta**, v. 64, p. 269–277, 2004.

HUSTON, P.L., PIGNATELLO, J.J. Degradation of selected pesticide active ingredients and commercial formulations in water by the photo-assisted Fenton reaction, **Water Research**, v.33, p. 1238-1246, 1999.

HWANG, J., JIANG, S. J. Determination of arsenic compounds in water samples by liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry with an in situ nebulizer-hydride generator. **Analytica Chimica Acta**, v. 289, p.205-213, 1994.

JAIN, A., LOEPPERT, R.H. Effect of competing anions the adsorption of arsenate and arsenite by ferri-hydrite, **Journal of Environmental Quality**, v. 29, p.1422-1430, 2000.

KARTHIHEYAN, S. HIRATA, Arsenic Speciation in Environmental Samples **Analytical Letters**, v.36, p. 2355-2366, 2003.

KIM, M.J., NRIAGU, J.O. Oxidation of arsenate in groundwater using ozone and oxygen. **Science Technology**, v. 35, p. 2114-2121, 2000.

KONDO, M. K., JARDIM, W.F. Photodegradation of chloroform and urea using Ag-loaded titanium dioxide as catalyst, **Water Research**, v. 25, p. 823-827, 1991.

KONDO, M.M., ORLANDA, J.F.F., FERREIRA, M.G.A.B., GRASSI, M.T. Proposição de um reator fotocatalítico para destruição de microrganismos em ambientes interiores. **Química Nova**, v. 26, p. 133-135, 2003.

KONG, S., ORR, M. P., MILLER, G. C., HENRY, B. E. Fate and effects of polydimethylsiloxanes on pilot and bench-top activated sludge reactors and anaerobic/aerobic digesters, **Water Research**, v. 29, p. 2405-2411, 1995.

LEE, H., CHOI, W., Photocatalytic oxidation of arsenite in TiO<sub>2</sub> suspension: Kinetics and mechanisms. **Environmental. Sci. Technol.** v. 36, p. 3872-3878, 2002.

LEGUBE, B., KARPEL, V., LEITNER, N. Catalytic ozonation: a promising advanced oxidation technology for water treatment. **Catalysis Today**, v. 53, p. 61-72, 1999.

LEPORE, G.P., PERSAUD, L., LANGFORD, C.H. Supporting titanium dioxide photocatalysts on silica gel and hydrophobically modifies silica gel. **Journal Photochemistry and Photobiology A: Chem**, v.98, p.103-111, 1996.

LINSEBIGLER, A. L., LU, G., YATES JR, J. T. Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> surfaces: Principles, mechanisms, and selected results. **Chemical Reviews**, v. 95, p.735-758, 1995.

LONG, G.L., WINEFODNER, J.D. Limit of detection a closer look at the IUPAC definition. **Analytical chemistry**, Washington-DC, v. 55, p. 712-724, 1983.

MACAROVSCHA, G.T., BORTOLETO, G.G., CADORE, S. Silica modified with zirconium oxide for on-line determination of inorganic arsenic using a hydride generation-atomic absorption system. **Talanta**, v. 71, p. 1150-1154, 2007.

MACÊDO, J. A.B. **Métodos laboratoriais de análises físico-químicas e microbiológicas**. 2ª ed, p. 466, 2003.

MACHADO, A.E.H., XAVIER, T.P., SOUZA, D.R., DE MIRANDA, J.A. Solar Photo-fenton treatment of chip board production. **Wast Water**, v. 7, p. 583-589, 2004.

MAGALHÃES, V.F., CARVALHO, C.E.V., PFEIFFER, W.C. Arsenic contamination and dispersion in the Engenh Inlet, Sepetiba Bay. SE, Brazil. **Water, Air & Soil Pollution**, v.129, p. 83, 2001.

MATSCHULLAT, J., PEROBELLI BORBA, R., DESCHAMPS, E., FIGUEIREDO, B., GABRIO, T., SCHWENK, M. Human and environmental contamination in the Iron Quadrangle, Brazil. **Applied Geochemistry**, v.15, p.181-190, 2000.

MATTEWS, R.W. Hydroxylation reactions induced by near-ultraviolet photolysis of aqueous titanium dioxide suspensions. **Journal of the American Chemical Society**, v. 80, p. 457-471, 1984.

MENG, X., RAVEN, K.P., LOEPPERT, R.H. Effect of silicate, sulfate and carbonate on arsenic removal by ferric chloride. **Water Res.**, v. 34, p. 1255-1261, 2000.

MESQUITA, A.N. Use das Técnicas de Oxidação Química e Biodegradação na remoção de Alguns Compostos Orgânicos Recalcitrantes, 2004. 158p. **Tese Doutorado em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Rio de Janeiro-RJ, 2004.**

MICHON, J., DELUCHAT, V., SHUKRY, R.A., DAGOT, C., BOLLINGER, J.C. Optimization of a GFAAS method for determination of total inorganic arsenic in drinking water. **Talanta**, v.71, p. 479-485, 2007.

MILESTONE, "Cook-Book" do forno de Microondas, modelo Ethos Plus, 2002.

MONDAL, P., MAJUMDER, C.B., MOHANTY, B. Laboratory based approaches for arsenic remediation from contaminated water: Recent developments. **Journal of Hazardous Materials B**, v. 137, p. 454-479, 2006.

MORETO, A.L. Determinação de arsênio por espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos em um sistema de injeção em fluxo. Tese de Doutorado, **Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 116.p, 2001.**

NAKAHARA, T. Hydride generation techniques and their applications in inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry, **Spectrochimica Acta Review**, v.14, p.95, 1991.

NENOV, V., ZOUBOULIS, A.I., DIMITROVA,N., DOBREVSKY, I. As(III) Removal from aqueous solutions using non-stchiometric coprecipitation with iron(III) sulphate and filtration or flotation. **Environ Pollut**, p.283-289, 1993.

NEYENS, E., BAEYENS, J. A review classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. **Journal of Hazardous Materials B**, v. 98, p. 33-50, 2003.

NHMCR Australian Drinking Water Guidelines. **National Health and Medical Council, Agriculture and Resource** Management Council of Australia and New Zeland, Commonwealth of Australia. PF S93, 1996.

NOGUEIRA, R.F.P., JARDIM, W.F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21, n.1, p. 69-72, 1997.

OREMLAND, S., STOLZ, J.F. Ecology of arsenic. **Science**, v. 300, p. 939-944, 2003.

PEREIRA, M.S.S. Especificação e Remoção de Arsênio de Águas utilizando Voltametria de Redissolução Catódica e Processos Oxidativos Avançados. **Tese de Doutorado em Ciências, Universidade Estadual de Campinas**, Campinas, 149 p., 2005.

PÉREZ, M., TORRADES, F., GARCÌA-HORTAL, J.A., DOMÈNECH, X., PERA, J. Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under Fenton and photo-Fenton conditions. **Applied Catalysis B: Envirommental**, v.36, p. 63-74, 2001.

POZZO, R.L., BALTANÁS, M.A., CASSANO, A.E. Supported titanium oxide as photocatalyst in water decontamination: state of the art. **Catalysis Today**, v. 39, p. 219-231, 1997.

QUINÁIA, S.P., ROLLEMBERG, M.C.E. Selective reduction of arsenic species by hydride generation-Atomic absorption spectrometry. Part 2- Sample storage and arsenic determination in natural waters. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 12, p. 37-41, 2001.

RABELO, M.D. Avaliação da Aplicação Combinada dos Processos Foto-Fenton e Biológico no Tratamento de Efluentes de Indústria de Celulose e Papel. **Tese de Mestrado em Agroquímica, Universidade Federal de Viçosa**, 107p, 2005.

RAVEN, K.P., JAIN, A., LOEPPERT, R.H. Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: kinetics, equilibrium and adsorption envelopes, **Environmental Science Technol.**, v.32, p. 344-349, 1998.

RYU, J., CHOI, W. Effect of TiO<sub>2</sub> surface modifications on photocatalytic oxidation of arsenic: the role of superoxides. **Environ. Sci. Technol**, v. 38, p. 2928-2933, 2004.

SAKTHIVEL, S., SHANKAR, M.V., PALANICHAMY, M., ARABINDOO, B., BAHNEMANN, D.W., MURUGESAN, V. Enhancement of photocatalytic activity by metal deposition: characterisation and photonic efficiency of Pt, Au and Pd deposited on TiO<sub>2</sub> catalyst, **Water Reserch**, v.38, p. 3001-3008, 2004.

SANTANA, H., BONANCÊA, C.E., TAKASHIMA, K. Fotocatálise eletroquímica de atrazina sobre dióxido de titânio: efeito de diferentes parâmetros experimentais. **Quimica Nova**. v. 26, n. 6, p. 807-811, 2003.

SCHLEGEL, D., MATTUSCH, H., WENNRICH, R. Speciation Analysis of arsenic and selenium compounds by capillary electrophoresis. **Journal Analytical Chemical**, v. 354, p.535-539, 1996.

SERAFIMOVSKI, I., KARADJOVA, I., STAFILOV, T., TSALEV, D.L. Determination of total arsenic and toxicologically relevant arsenic species in fish by using electrothermal and hydride generation atomic absorption spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 83, p. 55-60, 2006.

SERPONE, N., LAWLESS, D.; DISDIER, J.; HERRMANN, J-M.; Spectroscopic, photoconductivity and photocatalytic studies of TiO<sub>2</sub> colloids-naked and with the lattice doped with Cr<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, and V<sup>5+</sup> cations. **Langmuir**, v.10, p. 643, 1994.

SHITH, R., JEKEL, M., Biologische Oxidation Von Arsenat(III) in Festbettreaktoren. **Vom Wasser**, v. 89, p. 283-296, 1997.

SMEDLEY, P.L., KINNIBURGH, D.G. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. **Applied Geochemistry**, v.17, p.517-568, 2002.

SONG,S., VALDIVIESO, A.I., CAMPOS, D.J.H., FERNANDEZ, M.G.M.Arsenic removal from high-arsenic water by enhanced coagulation with ferric ions and coarse calcite. **Water Research**, v.40, p.364-372, 2006.

STOCKINGER, H., HEINZLE, E., KUT.O.M. Removal of chloral and nitro aromatic waste-water pollutants by ozonation and biotreatment. **Environmental Science & technology**, v. 29, p. 2016, 1995.

SUN, B., SMIRMIOTIS, P.G. Interation of anatase and rutile TiO<sub>2</sub> particles in aqueous photooxidation. **Catalysis Today**, v. 88, p.49, 2003.

TAKASE, I., PEREIRA, H.B., LUNA, A.S., GRINBERG, P., CAMPOS, R. A geração química de vapor em espectrometria atômica. **Química nova**, v. 25, p. 1132-1144, 2002.

TAKEDA, N., TORIMOTO, T., SAMPATH, S., KUWABATA, S. YONEYAMA, H. Effect of inert supports for titanium dioxide loading on enhancement of photodecomposition rate of gaseous propionaldehyde. **Journal Physical chemistry**, v. 99, n.24, p. 9986-9991, 1995.

TEIXEIRA, C.P.A.B., JARDIM, W.F., **Processos Oxidativos Avançados conceitos teóricos**. Caderno Temático v. 3, Laboratório de Química Ambiental Unicamp, 2004.

THIRUNAVUKKARASU, O.S., VIRARAGHAVAN, T., SUBRAMANIAN, K.S., CHAALAL, O., ISLAM, M.R. Arsenic removal in drinking water-impacts and novel removal Technologies. **Energy Source**, v. 27, p. 209-219, 2005.

TITUS, M.P., MOLINA, V.G., BANOS, M.A., GIMENEZ, J., SANTIAGO, E. Degradation of chlrophenols by means of advanced oxidation process: a General review, **Applied Catalysis B: Environmental**, v.47, p. 219-256, 2004.

TRYK, D. A., FUJISHIMA, A., HONDA, K. Recent topics in photoelectrochemistry: achievements and future prospects, **Electrochimica Acta**, v. 45, p. 2363, 2000.

TUNESI, S., NDERSON, M. Influence of chemisorption on the photodecomposition of salicylic acid and related compounds using suspended TiO<sub>2</sub> ceramic membranes, **Journal Physical Chemistry**, v. 95, n. 8, p. 3399-3405, 1991.

USEPA, Exposure and health effects, **United States Environmental Protection Agency, DC**, USA, Washington, 2001.

WATTS, R. J., ORR, S.K.M., MILLER, G.C., HENRY, B.E. Photocatalytic inactivation of coliform bacteria and viruses in secondary wastewater effluent. **Water Research**, v.29, n.1, p.95-100, Jan. 1995.

Washington, The U.S. **Environmental Protection Agency**, Implementation Guidance for the Arsenic Rule, EPA 816-D-02-005, USEPA, DC, 2002.

WHO, World Health Organization, **Safe water technology for arsenic removal, Geneva**, p. 21, 2001.

WLCKRAMASLNGHE , S.R., HAN, BINBING.,ZIMBRON , J., SHEN, Z., KARIM, M.N. Arsenic removal by coagulation and filtration: comparison of groundwaters from the United States and Bangladesh, **Desalination**, v. 169, p. 231-244, 2004.

YAN, X.P., NI. Z.N. Vapour generation atomic absorption spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 291, p. 89-105, 1994.

YANG, H., LIN, W.Y., RAJESHWAR, K. Homogeneous and heterogeneous photocatalytic reactions involving arsenate and arsenite species in aqueous media. **Journal Photochemical Photobiol A**, v. 123, 137-143, 1999.

ZEEP, R.G., FAUST, B.C., HOIGNÉ, J. Hydroxyl radicals formation in aqueous reactions (pH 3-8) of iron (II) with hydrogen peroxide: the photo-Fenton reaction. **Environmental Science and Technology**, v.26, p. 313-319, 1992.

ZHANG, F.S., ITOH, H. Iron oxide-loaded slag for arsenic removal from aqueous system. **Chemosphere**, v. 60, p. 319-325, 2005.

ZHANG, F.S., ITOH, H. Photocatalytic oxidation and removal of arsenite from water using slag-iron oxide-TiO<sub>2</sub> adsorbent. **Chemosphere**, v.65, p. 125-131, 2006.

ZIOLLI, R.L., JARDIM, W.F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalizada por TiO<sub>2</sub>. **Química Nova**, v. 21, n.3, p. 319-325, 1997.