



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA

ESPECIAÇÃO E REMOÇÃO DE ARSÊNIO DE ÁGUAS UTILIZANDO
VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO CATÓDICA E
PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Tese de doutorado apresentada por *Maria do Socorro Silva Pereira* ao Programa de Pós-graduação em Química do Departamento de Química Analítica da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos pré-requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Orientadora: Anne Hélène Fostier

Co-orientadora: Susanne Rath

Campinas, 11 de novembro de 2005

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO
INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP**

P414e Pereira, Maria do Socorro Silva.
Especiação e remoção de arsênio de águas utilizando voltametria de redissolução catódica e processos oxidativos avançados / Maria do Socorro Silva Pereira. -- Campinas, SP: [s.n], 2005.

Orientadora: Anne Hélène Fostier.

**Tese – Universidade Estadual de
Campinas, Instituto de Química.**

1. Arsênio. 2. Voltametria. 3. Fotocatálise heterogênea. I. Fostier, Anne Hélène. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Título em inglês: Arsenic speciation and removal from waters employing stripping voltammetry and advanced oxidatives process.

Palavras-chaves em inglês: Arsenic, Voltammetry, Heterogeneous Photocatalysis.

Área de concentração: Química Analítica.

Titulação: Doutor em Ciências.

Banca examinadora: Anne Hélène Fostier (Orientadora); Orlando Fatibello Filho, Bernardino Ribeiro de Figueiredo, José Alberto Fracassi, Jarbas José Rodrigues Rohwedder.

Data de defesa: 11/11/2005.

**À minha mãe (Maria de Jesus) e irmãs
(Danielle e Raquel),**

*Vocês que são a base de tudo e sempre me
deram a força que eu precisava para seguir
em frente...*

A você Eduardo,

*Quem eu encontrei de forma inusitada,
que possui uma grandiosa maneira de
amar e uma generosidade sem igual. Na
verdade, não encontro palavras para te
descrever devidamente...*

Agradecimentos

- ↪ Antes de tudo a Deus, por prover todas as minhas necessidades e, ainda, por seu infinito amor que me faz seguir em frente.

- ↪ À profa. Anne, pela orientação, bons conselhos e demonstração de amizade durante todo o curso de doutorado. Com sua força e seriedade, sempre buscando novos conhecimentos.

- ↪ À profa. Susanne, excelente co-orientadora e amiga, pela sua dedicação e competência e demonstrações de carinho sempre.

- ↪ Ao CNPq, Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento Tecnológico, pela bolsa de estudo e auxílio financeiro concedidos.

- ↪ Ao Prof. Tuca, pela colaboração com novas idéias e participação direta no desenvolvimento deste trabalho, além das apresentações internacionais do trabalho.

- ↪ Aos amigos Paula, Eduardo e Gabriella, por estarem comigo desde o começo e em todos os momentos, com sua amizade e companheirismo, os quais jamais esquecerei.

- ↪ Aos amigos queridos do laboratório d-205, Lúcia, Jonas, Larissa, Carina, Mônica, e aqueles que lá passaram e deixaram saudades, Rejane G, Rejane F, Jamil, Arthur, Raquel, Marcelo e Luciane.

- ↪ À Arlete, Paula e Alexandre, que se tornaram minha família campineira.

- ↪ Ao Zé Augusto e à Janice Cardoso, da Universidade Federal de Ouro Preto, pelo indispensável auxílio na coleta de amostras utilizadas neste trabalho.

- ↪ Ao Laboratório de Ecologia Isotópica do CENA/USP, pela análise dos ânions.
- ↪ Ao Enelton do laboratório de Saneamento da FEC/UNICAMP, pelo auxílio na utilização do analisador de carbono orgânico.

- ↪ Ao IQ/UNICAMP pelas excelentes instalações e a todo o pessoal de apoio.

- ↪ A todos aqueles que, de forma direta ou indireta ajudaram na realização e elaboração deste trabalho...

Muito Obrigada!!

CURRICULUM VITAE

1. Formação Acadêmica:

❖ Doutorado em Ciências (Química Analítica) – IQ/Unicamp

“Especiação e remoção de águas utilizando voltametria de redissolução e processos oxidativos avançados”.

Orientador: Profa. Dra. Anne Hélène Fostier

Co-orientador: Profa. Dra. Susanne Rath

❖ Mestrado em Ciências (Química Analítica)- IQ/Universidade de Sao Paulo

“Desenvolvimento e aplicação de método para determinação de traços de alumínio em soluções de hemodiálise”, 2001.

Orientador: Prof. Boaventura Freire dos Reis.

❖ Graduação em Química Industrial pela Universidade Federal do Maranhão, 1999.

2. Artigo a serem submetidos

PEREIRA, M. S. S.; GUIMARÃES, J. R.; RATH, S.; FOSTIER, A. H. Fotooxidação e remoção de arsênio de águas contaminadas das cidades de Ouro Preto e Mariana (MG, BRASIL).

PEREIRA, M. S. S.; GUIMARÃES, J. R.; RATH, S.; FOSTIER, A. H. Remoção de arsênio de águas utilizando fotocatalise heterogênea com TiO₂ imobilizado em garrafas PET .

4. Artigos Publicados

PEREIRA, M. S. S. & REIS, B. F. Determinação espectrofotométrica de alumínio em concentrados salinos utilizados em hemodiálise empregando pré-concentração em fluxo. *Química Nova*, **2002**, v.25, p.931.

NASCIMENTO, A. R.; JESUS, J. R.; PEREIRA, M. S. S. Pesquisa de *Staphylococcus aureus* e bactérias aeróbias mesófilas em camarão fresco, sururu e carne moída comercializados em São Luís- MA. *Caderno Pesquisa São Luís*. **1999**, v.10, p.9.

5. Resumos apresentados em congressos internacionais: 04

6. Resumos apresentados em congressos nacionais: 11

RESUMO

“Especiação e remoção de arsênio de águas utilizando voltametria de redissolução e processos oxidativos avançados”.

Autora: Maria do Socorro Silva Pereira
Orientadora: Profa. Dra. Anne H el ene Fostier
Co-orientadora: Profa. Dra. Susanne Rath

O Ars enio (As) ocorre na natureza em uma variedade de formas químicas, incluindo espécies orgânicas e inorgânicas. Sua presença   proveniente tanto de fontes naturais quanto antrópicas. Em decorrência do risco de intoxica o cr nica por As, os limites máximos permitidos para esse elemento, em água potável vêm diminuindo ao longo do tempo. Atualmente, a concentra o máxima permitida de As para águas potáveis   de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ (Portaria 518/2004-Ministério da Saúde) e para águas de superfície e subterrânea $10 \mu\text{g L}^{-1}$ (Resolu o 357/2005-CONAMA). Este trabalho teve como objetivos desenvolver e validar um método analítico empregando a voltametria de redissolu o para a especifica o de arsênio inorgânico em  guas de superfície e subterrânea, assim como estudar e comparar a eficiência de métodos de remo o do arsênio dessas águas, baseando-se em processos oxidativos avançados de baixo custo e fácil implementa o. O método voltamétrico desenvolvido apresentou sensibilidade e seletividade adequada, alcançando-se: linearidade de 0,999, RSD<3% ($50,0 \mu\text{g L}^{-1}$ As), limite de quantifica o de $2 \mu\text{g L}^{-1}$ e faixa linear entre 2 e $80 \mu\text{g L}^{-1}$ para as espécies As(III) e As(V). Os processos de remo o utilizados foram o *SORAS* (do inglês, *Solar Oxidation and Removal of Arsenic*) e a fotocatalise heterogênea com o TiO_2 imobilizado. Os experimentos foram realizados em garrafas PET e, em ambos, utilizou-se luz solar como fonte catalisadora. Os resultados obtidos foram superiores a 99% de remo o de As. A técnica voltamétrica e os processos de remo o foram aplicados a amostras de águas coletadas em bicas e minas da região de Ouro Preto (MG) e apresentaram bons resultados, indicando possibilidade de aplica o.

ABSTRACT

“Arsenic speciation and removal from waters by stripping voltammetry and advanced oxidative processes”.

Author: Maria do Socorro Silva Pereira
Supervisor: Profa. Dra. Anne Helene Fostier
Co-supervisor: Profa. Dra. Susanne Rath

Arsenic exists in various chemical forms in the environment, including as organic and inorganic species, originating from natural and anthropogenic sources. As for other potential toxic elements, the concentration limit for arsenic in drinking water is decreasing as a result of observed chronic poisoning coming from low exposure doses. In drinking water, the maximum acceptable concentration established in Brazil for drinking waters is $10 \mu\text{g L}^{-1}$ (Portaria 518/2004-Ministério da Saúde) and $10 \mu\text{g L}^{-1}$ for fresh waters (Portaria 357/2005-Conselho Nacional do Meio Ambiente). In this work, studies were performed to obtain the best conditions for As (III) and As (V) speciation in fresh and ground water samples by using a stripping voltammetry technique. Two methods based on advanced oxidative processes for removal arsenic from water samples were compared. The voltammetric method presented adequate sensitivity and selectivity for arsenic speciation. The limit of quantitation obtained was $2 \mu\text{g L}^{-1}$ and the relative standard deviation (RSD) $<3\%$ was observed. A linear range from 2 to $80 \mu\text{g L}^{-1}$ and correlation coefficient of 0.999 were obtained for both species. The removal processes studied in this work were the SORAS (*Solar Oxidation and Removal of Arsenic*) and heterogeneous photocatalysis with immobilized TiO_2 . The studies were performed in PET bottles and UV light was used as catalyst. The results obtained exceeded 99% of As removal. The voltammetric technique and the As removal processes were applied to fresh and ground water samples collected in the Ouro Preto region (MG state, Brazil) and both presented good results, showing possibility of application.

ÍNDICE

<i>Descrição</i>	<i>Página</i>
LISTA DE ABREVIATURAS	xxi
LISTA DE FIGURAS	xxiii
LISTA DE TABELAS	xxv
APRESENTAÇÃO DO TRABALHO DE TESE	01
CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO	03
CAPÍTULO II – OBJETIVOS	11
II.1 Geral	13
II.2 Específicos	13
CAPÍTULO III - ESPECIAÇÃO DE ARSÊNIO EM ÁGUAS EMPREGANDO VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO CATÓDICA	15
III.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
III.1.1 Especificação	17
III.1.2 Métodos analíticos para a determinação de arsênio	19
III.1.3 Voltametria	23
III.1.3.1 Tipos de Voltametria	25
III.1.3.2 Voltametria de Redissolução Anódica e Catódica	28
III.1.3.3 Determinação de arsênio por voltametria	31

III.2 PARTE EXPERIMENTAL	33
III.2.1 Equipamentos	33
III.2.2 Reagentes e soluções	34
III.2.3 Estudos realizados	35
III.2.3.1 Influência da natureza e concentração do eletrólito suporte	35
III.2.3.2 Avaliação da concentração do Cobre (Cu(II))	35
III.2.3.3 Estudo do tempo de deposição	36
III.2.3.4 Avaliação do potencial de deposição	36
III.2.3.5 Influência da velocidade de varredura	36
III.2.3.6 Estudo da interação Cu-As na cela eletroquímica	36
III.2.3.7 Avaliação da concentração do redutor	37
III.2.3.8 Influência do tempo de redução	37
III.2.4 Estudo dos parâmetros analíticos e validação do método	38
III.2.4.1 Sensibilidade	38
III.2.4.2 Limite de detecção e limite de quantificação	38
III.2.4.3 Interferentes	39
III.2.4.4 Precisão	40
III.2.4.5 Exatidão	40
III.2.5 Coleta das Amostras	41
III.2.6 Tratamento de Resíduos	41
III.2.7 Especificação voltamétrica de As em amostras de águas	42
III.2.7.1 As (III) e $A_{S_{total}}$	42
III.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
III.3.1 Análise de amostras ambientais	67
III.4 CONCLUSÕES	73

CAPÍTULO IV- REMOÇÃO DE ARSÊNIO INORGÂNICO DE ÁGUAS EMPREGANDO FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

E <i>SORAS</i>	75
IV.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	77
IV.1.1 Processos Oxidativos Avançados (POA)	79
IV.1.1.1 Ozônio	81
IV.1.1.2 Reagente de fenton	82
IV.1.1.3 Fotocatálise heterogênea	83
IV.1.1.3.1 Dióxido de titânio	86
IV.1.2 Remoção de arsênio por oxidação solar	88
IV.2 PARTE EXPERIMENTAL	91
IV.2.1.1 Equipamentos	91
IV.2.1.2 Reagentes e Soluções	92
IV.2.2 Remoção de arsênio por <i>SORAS</i>	92
IV.2.3 Remoção de arsênio por fotocatalise heterogênea	94
IV.2.4 Aplicação dos métodos para a remoção de As de águas contaminadas	96

IV.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	97
IV.3.1 <i>SORAS</i>	97
IV.3.1.1 Aplicação do processo <i>SORAS</i> às amostras de água	106
IV.3.2 Fotocatálise heterogênea	111
IV.3.3 Aplicação do processo FH às amostras de água	120
IV.4 CONCLUSÕES	122
CAPÍTULO V - CONCLUSÕES FINAIS	125
CAPÍTULO VI – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	131

LISTA DE ABREVIATURAS

AdSV	Do inglês “Adsorptive Stripping Voltammetry” Voltametria Adsorptiva de Redissolução
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
As	arsênio
ASV	Do inglês “Anodic Stripping Voltammetry” Voltametria de Redissolução Anódica
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
CE	Do inglês “Capillary Electrophoresis” Eletroforese capilar
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CSV	Do inglês “Cathodic Stripping Voltammetry” Voltametria de Redissolução Catódica
DMA	Do inglês “Dimethylarsinic Acid” Ácido dimetilarsínico
DPCSV	Do inglês “Differential Pulse Cathodic Stripping Voltammetry” Voltametria de Redissolucao Catódica por Pulso Diferencial
EPA	Do inglês “Environmental Protection Agency” Agência Americana de Proteção ao Meio Ambiente

FH	Fotocatálise Heterogênea
HG AAS	Do inglês “Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry” Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Hidretos
HMDE	Do inglês “Hanging Mercury Drop Electrode” Eletrodo de Mercúrio de Gota Pendente
ICP-MS	Do inglês “Inductively Coupled Plasma -Mass Spectrometry” Espectrometria de Massas com Plasma Acoplado Indutivamente
ICP-OES	Do inglês “Inductively Coupled Plasma- Optic Emission Spectrometry” Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Acoplado Indutivamente
IUPAC	Do inglês “International Union of Pure and Applied Chemistry” União Internacional de Química Pura e Aplicada
LOD	Do inglês “Limit of Detection” Limite de Detecção
LOQ	Do inglês “Limit of Quantitation” Limite de Quantificação
MMA	Do inglês “Monomethylarsonic Acid” Ácido monometilarsinônico

MTFE	Do inglês “Mercury Thin Film Electrode” Eletrodo de Filme Fino de Mercúrio
NIST	Do inglês “National Institute Standard Technologies” Instituto Nacional de Tecnologias em Materiais de Referência
OEA	Organização dos Estados Americanos
PET	Polietileno Tereftalato
POA	Processos Oxidativos Avançados
QF	Quadrilátero Ferrífero
RSD	Do inglês “Relative Standard Deviation” Estimativa do Desvio Padrão Relativo
SCE	Do inglês “saturated calomel electrode” Eletrodo de Calomelano Saturado
SMDE	Do inglês “Static Mercury Drop Electrode” Eletrodo de Mercúrio de Gota Estática
SORAS	Do inglês “Solar Oxidation and Removal of Arsenic” Oxidação Solar e Remoção de Arsênio
TOC	Do inglês “Total Organic Carbon” Carbono Orgânico Total
WHO	Do inglês “World Health Organization” Organização Mundial da Saúde

LISTA DE FIGURAS

<i>Descrição</i>	<i>Página</i>
III.1 Sinais de excitação(A) e voltamograma(B) para voltametria de pulso diferencial	21
III.2 Forma de aplicação do potencial(A) durante a etapa de deposição e redissolução e (B) voltamograma empregando DPASV	26
III.3 Voltamogramas de $50,0 \mu\text{g L}^{-1}$ As(III) em HCl $1,5 \text{ mol L}^{-1}$, A-sem Cu(II) e B- com Cu(II)	41
III.4 Influência da concentração de HCl	43
III.5 Influência da presença de íons cloreto e nitrato	45
III.6 Influência da concentração de H_2SO_4	46
III.7 Influencia da concentração de Cu(II)	48
III.8 Estudo da influência da velocidade de varredura	50
III.9 Influência do potencial de deposição	51
III.10 Avaliação do tempo de deposição	52
III.11 Avaliação da interação entre Cu-As-Hg	55
III.12 Avaliação da concentração de tiosulfato de sodio sobre a redução do As(V)	58
III.13 Avaliação do tempo de redução do As(V)	59
III.14 Sinais analíticos de As (III) e As(V)	60
III.15 Efeito da influência de íons interferentes	63
III.16 Voltamogramas referentes à análise de uma amostra de	

	água pelo método de adição de padrão	66
III.17	Foto da bica Piedade na cidade de Ouro Preto, um dos pontos de coleta de água.	67
IV.1	Mapa de países que apresentam elevadas concentrações de arsênio em água	74
IV.2	Esquema representativo da partícula de um semicondutor	82
IV.3	Princípio básico de <i>SORAS</i> com iluminação	88
IV.4	Equação de geração fotoquímica de espécies oxidantes com absorção de raios UV-A a partir de formação de complexos de ferro	88
IV.5	Fluxograma das etapas do processo <i>SORAS</i>	92
IV.6	Fluxograma das etapas do processo FH	94
IV.7	Influência da concentração de Fe(II) na remoção do As	97
IV.8	Avaliação da concentração de citrato na remoção do As	99
IV.9	Influência do pH do meio	100
IV.10	Influência do tempo de exposição	102
IV.11	Influência da presença e concentração de COD	103
IV.12	Influência da luz solar no processo <i>SORAS</i>	104
IV.13	Garrafas PET em exposição solar	110
IV.14	Influência da concentração de Fe(II) na remoção de As	112
IV.15	Influência do tempo de exposição na remoção do arsênio	113
IV.16	Influência do pH do meio na remoção do As	114
IV.17	Influência da presença de matéria orgânica (COD)	115
IV.18	Estudo de interferentes na remoção do arsênio	116
IV.19	Influência da radiação solar sobre a remoção	118

LISTA DE TABELAS

<i>Descrição</i>	<i>Página</i>
III.1 Soluções preparadas para estudos de espécies interferentes	36
III.2 Composição do material de referência para água	64
III.3 Concentrações de As(III) e As _{total} em amostras de águas coletadas em Ouro Preto e Mariana	68
III.4 Resultados da determinação de As em dois períodos de coleta	70
IV.1 Principais processos oxidativos avançados	78
IV.2 Resultados obtidos para a remoção de As por <i>SORAS</i> em amostras de água das cidades de Ouro Preto e Mariana(MG)	106
IV.3 Resultados obtidos na oxidação do As(III) e remoção de As após aplicação processo <i>SORAS</i>	108
IV.4 Remoção de As pelo processo <i>SORAS</i> em amostras coletadas em março/2005	109
IV.5 Resultados de determinação de ânions (em mg L ⁻¹) presentes nas amostras de águas em Ouro Preto e Mariana-MG	119
IV.6 Resultados da remoção de As por FH em amostras de águas das cidades de Ouro Preto e Mariana(MG)	120

APRESENTAÇÃO DO TRABALHO DE TESE

A organização geral deste trabalho intitulado “**Especiação e remoção de arsênio de águas utilizando voltametria de redissolução e processos oxidativos avançados**” está compreendida em VI capítulos. Nos capítulos I e II são apresentados uma introdução geral e os objetivos deste trabalho de tese. No capítulo III são apresentados uma revisão e o estabelecimento das condições voltamétricas para a determinação e especiação de arsênio nas matrizes, assim como a discussão dos resultados obtidos e a aplicação do método às amostras de água. Ainda, são apresentadas algumas conclusões específicas obtidas após esta etapa do trabalho.

O capítulo IV trata do estudo e aplicação do processo *SORAS* e otimização e aplicação do processo empregando fotocatalise heterogênea para a oxidação e remoção do As de águas, incluindo a discussão dos resultados e conclusões.

No capítulo V são apresentadas as conclusões finais deste trabalho.

As referências bibliográficas estão dispostas no capítulo VI, sendo que as mesmas são apresentadas em sua forma mais completa, de acordo com a norma ABNT (NBR 6023, 2002).

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

"O valor das coisas não está no tempo que elas duram, mas na intensidade com que acontecem. Por isso, existem momentos inesquecíveis, coisas inexplicáveis e pessoas incomparáveis..."

Fernando Pessoa

I.1 INTRODUÇÃO

O Arsênio (As) ocorre na natureza em uma variedade de formas químicas, incluindo espécies orgânicas e inorgânicas. Sua presença é proveniente tanto de fontes naturais quanto antrópicas. As fontes naturais de As abrangem os minerais e rochas que contêm o elemento, os solos e sedimentos formados a partir dessas rochas, além da atividade geotermal e vulcânica. As fontes antrópicas incluem atividades relacionadas à preservação de madeira, à utilização de pesticidas, aos rejeitos provenientes da mineração e também da queima de carvão, rico em As [MATSCHULLAT *et al.*, 2000].

O alto potencial de toxicidade do arsênio para o ser humano já é bem conhecido. Muitas espécies químicas oriundas desse elemento são facilmente absorvidas, tanto após exposição oral quanto por inalação, sendo que a quantidade absorvida depende da solubilidade de cada composto/espécie em particular [BARRA *et al.*, 2000]. A toxicidade do As depende de sua forma química e do seu estado de oxidação. Além disso, outros fatores como estado físico do elemento, velocidade de absorção nas células, velocidade de eliminação, natureza dos substituintes, entre outros, podem afetar o grau de toxicidade [MANDAL & SUZUKI, 2002].

De acordo com ANDERSON *et al.* [1986] e BURGUERA *et al.* [1992], a ordem decrescente de toxicidade dos compostos de As é a seguinte: arsina (AsH_3) > arsenito > arsenato > ácidos alquil-arsênicos > compostos de arsênio > arsênio elementar. Para o ser humano, o arsênio trivalente (arsenito) é 60 vezes mais tóxico do que a forma oxidada pentavalente (arsenato). Os compostos inorgânicos são 100 vezes mais tóxicos do que as formas parcialmente metiladas

(ácido monometilarsênico- MMA e ácido dimetilarsínico -DMA) [CHATTERJEE *et al.*, 1995].

Dentre os vários efeitos sobre a saúde humana, associados a um longo período de exposição ao arsênio, citam-se disfunções cardiovasculares, desordens neurológicas, diabetes, desordens hematológicas, câncer em diferentes órgãos (fígado, pele, rins), arteriosclerose, entre outros [CHIU *et al.*, 2004; SIMENOVA & LUSTER, 2004].

Em vários países do mundo como Bangladesh, Índia, China, Argentina, Chile, México, entre outros, as águas subterrâneas e de superfície utilizadas por várias populações estão contaminadas por arsênio, ou seja, sofrem de arseniose [CARRILO-CHAVEZ *et al.*, 2000; MUKHERJEE *et al.*, 2003; RAHMAN *et al.*, 2003; YU *et al.*, 2003; ZHANG *et al.*, 2002]. Em Bangladesh, por exemplo, onde o substrato subterrâneo é rico em As e 90 % da população atualmente se abastecem com águas subterrâneas, foi verificado um grande número de casos de intoxicação na população [HUG *et al.*, 2001].

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 Brasileira (Teofilândia, BA) e Mina-III (Crixás, GO). No Vale do Ribeira (SP), concentrações de As acima de $500 \mu\text{g g}^{-1}$ já foram encontradas nos sedimentos do rio Betari [FIGUEIREDO *et al.*, 2000]. As fontes antrópicas de As já identificadas no Brasil são pontuais e estão relacionadas com atividades de mineração e refino de minério de alguns dos depósitos auríferos mencionados acima, como os situados no Quadrilátero Ferrífero [BORBA, 2002], e também a uma planta metalúrgica dedicada ao

refino de zinco no estado do Rio de Janeiro, onde foram encontrados elevados valores de As em sedimentos (acima de $347 \mu\text{g g}^{-1}$) da baía de Sepetiba [MAGALHÃES *et al.* 2001].

A contaminação de sedimentos por As no Quadrilátero Ferrífero foi também constatada por ELEUTÉRIO [1997], RAWLLINS *et al.* [1997], BORBA [2002] e BORTOLETO [2003], sendo que os três últimos constataram a presença de As em águas superficiais e subterrâneas, em concentrações de até $2200 \mu\text{g L}^{-1}$. A contaminação humana foi pesquisada por MATSCHULLAT *et al.* [2000], por meio da determinação do teor de As em urina de crianças de 7 a 12 anos. Foram encontradas concentrações variando entre 2 e $106 \mu\text{g L}^{-1}$, sendo que 22% das crianças apresentaram concentrações superiores a $40 \mu\text{g L}^{-1}$ para as quais efeitos adversos não podem ser excluídos. Segundo os autores, as principais vias de contaminação por As seriam pelo consumo de peixes e de águas de rios.

Em decorrência do risco de intoxicação crônica (exposição a baixas concentrações por tempo prolongado), os limites máximos permitidos de As e de outros elementos potencialmente tóxicos em água potável vêm diminuindo ao longo do tempo. Dessa forma, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos [U.S. EPA], a Organização Mundial de Saúde [WHO] e o Ministério da Saúde, através da Agência Nacional de Vigilância Sanitária do Ministério da Saúde, Brasil [ANVISA], vêm diminuindo os valores de concentrações de As permitida em águas potáveis e outras matrizes, requerendo que métodos analíticos cada vez mais rápidos, sensíveis e acessíveis sejam desenvolvidos para a determinação do elemento. Atualmente, a concentração máxima permitida de As para águas potáveis é de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ (Portaria 518/2004-Ministério da Saúde) e $10 \mu\text{g L}^{-1}$ para águas de superfície e subterrânea, através da Portaria 357/2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente -CONAMA.

Para a determinação de arsênio inorgânico em diversos tipos de amostras, várias técnicas analíticas são empregadas tais como técnicas espectrométricas, técnicas com plasma acoplado indutivamente, técnicas que utilizam análises por ativação de nêutrons e técnicas eletroquímicas [BARRA *et al.*, 2000; HUNG *et al.*, 2004]. Apesar da variedade de métodos analíticos disponíveis na literatura, muitos carecem de seletividade e sensibilidade para a diferenciação do As(III) e As(V) em baixas concentrações. Ainda, soma-se o emprego de instrumentos sofisticados e reagentes caros que, muitas vezes, inviabilizam a sua utilização em análises de rotina. As técnicas voltamétricas são consideradas versáteis e relativamente rápidas, pois possibilitam determinações simultâneas de vários elementos com uma simples varredura de potencial. As voltametrias de redissolução permitem a determinação de elementos na ordem de 10^{-10} mol L⁻¹ [BOND,1980; WANG, 1985].

Além de métodos analíticos sensíveis e práticos, em alguns casos faz-se necessário também, o uso de ferramentas que possibilitem a inativação de espécies tóxicas presentes em águas, sejam elas de superfície ou subterrânea, utilizadas para o consumo humano e que não passam por um tratamento convencional.

Pesquisas na área de oxidação química têm conduzido à obtenção de bons resultados em tratamento de águas residuárias utilizando os chamados processos oxidativos avançados (POA). Estes processos têm como principal característica, a geração de radicais hidroxila (\bullet OH), que são espécies altamente oxidantes ($E^{\circ} = 2,8$ V), em quantidades suficientes para mineralizar matéria orgânica a dióxido de carbono, água e íons inorgânicos, por meio de abstração ou por adição de hidrogênio, dependendo da natureza do contaminante [LIN & LO, 1997].

Os POA vêm sendo amplamente estudados na degradação de contaminantes de águas e, apesar da grande maioria ser direcionada à degradação de compostos orgânicos [EMÍLIO *et al.*, 2002; MICARONI *et al.*, 2002; NOGUEIRA & GUIMARÃES, 2000; OLIVEIRA *et al.*, 2001], alguns trabalhos que objetivam o tratamento de compostos inorgânicos já podem ser encontrados na literatura [ARANA *et al.*, 2002; GABERELL *et al.*, 2003; WANG *et al.*, 2003]. No desenvolvimento deste trabalho, escolheu-se estudar a fotocatalise heterogênea com TiO_2 e o processo *SORAS* (do inglês, *Solar Oxidation and Removal Arsenic*), que consiste na remoção de arsênio de águas pela oxidação da espécie trivalente e posterior adsorção de As(V) em óxidos e hidróxidos de ferro, empregando radiação UV. Esse processo foi descrito pela primeira vez por HUG *et al.*, em 2001.

Devido à preocupação com o grande número de casos de contaminação por As em águas de abastecimento em vários países sul americanos, a Organização dos Estados Americanos (OEA) criou um projeto envolvendo vários grupos de pesquisa de diferentes países da América Latina, os quais atualmente realizam estudos no sentido de promover a remoção e ou/redução de As dessas águas [LARA *et al.*, 2003; GARCIA *et al.*, 2003, JORGE *et al.*, 2003]. O presente trabalho foi inserido nesse contexto em 2003.

CAPÍTULO II

OBJETIVOS

"Se não puder se destacar pelo talento vença
pelo esforço".

Dave Weinbaum

II. OBJETIVOS

II.1 Geral

Este trabalho tem como objetivo desenvolver e validar um método analítico empregando a voltametria de redissolução para a determinação e especiação entre as espécies inorgânicas de arsênio em águas de superfície e subterrânea, assim como estudar e comparar a eficiência de métodos de remoção do arsênio dessas águas, baseando-se em processos oxidativos avançados de baixo custo e fácil implementação.

II.2 Específicos

- Desenvolver e validar método utilizando técnica eletroanalítica para determinação e especiação de arsênio inorgânico em águas;
- Determinar a concentração de As(III) e As(V) em amostras de águas coletadas na região do Quadrilátero Ferrífero –MG;
- Estudar a remoção do As de águas utilizando processo *SORAS*;
- Estudar a remoção de arsênio de águas empregando fotocatalise heterogênea;
- Aplicar os processos de remoção a essas amostras.

CAPÍTULO III

ESPECIAÇÃO DE ARSÊNIO EM ÁGUAS EMPREGANDO VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO CATÓDICA

"Se não houver frutos, valeu a beleza das flores; se não houver flores, valeu a sombra das folhas; se não houver folhas, valeu a intenção da semente".

Henfil

III.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

III.1.1 Especiação

Especiação é a determinação da concentração das diferentes formas químicas de um elemento em uma matriz, sendo que estas espécies, juntas, constituem a concentração total do elemento na amostra. Há alguns anos, a determinação da concentração total de um dado elemento parecia ser suficiente para todas as considerações clínicas e ambientais. Atualmente, embora o conhecimento da concentração total de um elemento ainda seja muito útil, é essencial, em muitos casos, a determinação das espécies químicas nas quais o elemento está distribuído [VAN LOON & BAREFOOT, 1992].

Atualmente sabe-se que a determinação da concentração total de um elemento é uma informação limitada, especialmente sobre o seu comportamento no meio ambiente e nos danos que pode causar à saúde. As propriedades físicas, químicas e biológicas são dependentes da forma química em que o elemento está presente [BURGUERA & BURGUERA, 1993]. Por exemplo, a medida da concentração total de arsênio, não indica os verdadeiros níveis de cada espécie individualmente. Para estimar o risco envolvido, precisam ser levados em consideração a variação na toxicidade, o transporte e a biodisponibilidade, que são dependentes das formas químicas na qual o arsênio está presente. Por isso a necessidade de utilizar-se métodos analíticos que ajudem a diferenciar essas formas [PACEY & FORD, 1981].

A coleta, o tratamento e a preservação das amostras para determinação qualitativa e quantitativa, visando à especiação de um elemento, requerem planejamento e uma avaliação cuidadosa. A natureza desta tarefa é muito diferente daquelas para determinação total do elemento. Neste caso, o procedimento a ser adotado, é o de manter o equilíbrio estabelecido entre as

formas químicas do elemento nas amostras, desde a coleta até a análise [VAN LOON & BAREFOOT, 1992].

A determinação seletiva do arsênio tem despertado grande interesse em muitos laboratórios analíticos, e vários métodos vêm sendo desenvolvidos para a determinação de arsênio inorgânico, orgânico e total em diferentes tipos de matrizes como águas, alimentos de origem marinha, sedimentos e materiais biológicos, entre outros [VAN LOON & BAREFOOT, 1992].

Muitos procedimentos analíticos têm sido propostos para a especiação de arsênio em vários tipos de amostras e empregando várias técnicas, tais como a espectrofotometria [LOCATELLI & TORSI, 2000; TAMARI *et al.*, 1989], a voltametria [ADELOJU *et al.*, 1999; EGUIARTE *et al.*, 1996; ESTEBAN & ARINO, 1993], a cromatografia [DEBLAS *et al.*, 1994; CHANA *et al.*, 1987, RUSSEVA *et al.*, 1993] e a espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos [BALUJA-SANTOS & GONZALEZ-PORTAL, 1992; MANNING & MARTENS, 1997; PINILLOS *et al.*, 1995], além das recentes técnicas hifenizadas como o acoplamento da cromatografia iônica com ICP-MS [PIZARRO *et al.*, 2003] e das técnicas CE-HG-ICP-MS [MAGNUSON *et al.*, 1997].

Apesar da variedade de métodos analíticos disponíveis na literatura, muitos carecem de seletividade e sensibilidade para a diferenciação do As(III) e As(V) em baixas concentrações. Ainda soma-se o emprego de instrumentos sofisticados e reagentes caros que, muitas vezes, inviabiliza a sua utilização em análises de rotina. Entre os métodos citados destaca-se a voltametria por sua sensibilidade e seletividade, além do menor custo para sua implementação.

III.1.2 Métodos analíticos para a determinação de arsênio

A especiação de arsênio em diversas matrizes tem sido proposta por várias técnicas apresentando bons resultados. A técnica analítica mais difundida na determinação de espécies de arsênio baseia-se na geração de hidretos, combinada com a espectrometria de absorção atômica (AAS) como sistema de detecção. A geração de hidretos combinada com AAS está particularmente bem estabelecida na literatura, porém, é mais adequada para a espectrometria de emissão atômica (AES), pois esta elimina as interferências na fase gasosa encontradas na espectrometria de absorção atômica [BARRA *et al.*, 2000]. Porém, alguns inconvenientes como, procedimentos trabalhosos, alto consumo de reagentes, alta demanda de tempo e elevado custo de análise, são freqüentemente relatados.

Por exemplo, o método da geração de hidretos para a determinação de arsênio requer, geralmente, como agente redutor o borohidreto de sódio (NaBH_4). Entretanto, a utilização deste redutor tem diversas desvantagens: o reagente pode introduzir contaminação, suas soluções aquosas são instáveis e devem ser preparadas para uso imediato [SCHAUMLOFFEL & NEIDHART, 1996].

Alguns dos trabalhos encontrados na literatura sobre a especiação de arsênio em águas de rio, águas subterrâneas, solos, sedimentos, são descritos a seguir.

Em 1989, um método para a determinação espectrofotométrica de As(III) e As(V) em águas subterrâneas foi desenvolvida por TAMARI *et al.* As(III) e (V) foram co-precipitados com hidróxido de tório(IV) a partir de 1000 mL da amostra em pH 9. O precipitado era então centrifugado e dissolvido com ácido clorídrico. As(III) era determinado espectrofotometricamente pelo método usual com dietilditiocarbamato de prata (Ag-DDTC) após conversão de arsênio em

arsina por meio do uso de tetraidroborato de sódio. O mascaramento do tório era efetuado mudando-se o pH para 6 com EDTA-NaF. Arsênio total foi determinado a partir de uma outra alíquota da amostra, com o mesmo procedimento, mas em pH em torno de 1. A concentração de As(V) foi obtida pela diferença entre as concentrações de As(III) e As total. O método proposto alcançou valores de recuperação de 98 a 101% de As, a partir do teste de adição de padrão. Uma limitação do procedimento para análise de rotina é que uma única determinação era prolongada em mais de uma hora, devido às várias etapas em que o mesmo era efetuado e, ainda, poderia ocasionar uma possível contaminação das amostras.

GAO, em 1995 utilizou o método espectrofotométrico com etil violeta (EV) na presença de nitrito de sódio, para a determinação de arsênio em águas residuais. Nitrito de sódio foi utilizado como oxidante e removedor de espectros de fundo de absorção, aumentando a sensibilidade do método. Benzeno foi empregado para extrair o complexo As-EV, separando-o de outros metais e concentrando-o a partir da amostra. Uma faixa de resposta linear para a curva de calibração foi alcançada em concentrações entre 0-2 mg L⁻¹, sendo as medidas espectrofotométricas realizadas em 630 nm. Um limite de detecção de 0,02 mg L⁻¹ de arsênio foi estabelecido. O procedimento apresentou níveis de recuperação entre 91 e 114% com desvio padrão relativo de 12 %.

Um procedimento para a determinação de As (III) em amostras ambientais e biológicas foi proposto por PILLAI *et al.*, em 2000. O método era baseado na descoloração do reagente cromogênico Rodamina B, pela ação do iodeto, o que auxiliava a reação entre iodeto de potássio e arsênio em meio ácido. A quantificação do composto formado foi medida em 553 nm. A Lei de Beer foi obedecida em um intervalo de concentração de 0,04 a 0,4 mg L⁻¹ de arsênio. O

método apresentou sensibilidade e seletividade. Para a determinação de As nessas amostras, um ponto que pode ser considerado como negativo na metodologia é o fato de que, por não se tratar de um processo mecanizado, as amostras eram bastante manuseadas, aumentando o risco de contaminação e, em se tratando de concentrações de baixos níveis de arsênio, isso pode comprometer os resultados.

PACEY & FORD [1981], determinaram As(III), As(V), ácido monometilarsônico (MMA) e ácido dimetilarsínico (DMA) em água de mar, por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite, após separação prévia das espécies por cromatografia de troca iônica. As resinas utilizadas para troca de cátions e ânions foram Dowex 50W-X8 e A1-X8 (50-100 mesh), respectivamente. No condicionamento das colunas e em toda a etapa de separação por cromatografia foi utilizado um grande volume de reagentes. Após determinação no forno de grafite, um limite total de detecção foi estimado em $4,0 \text{ ng mL}^{-1}$. Os valores de percentagem de recuperação após realização do método de adição de padrão variaram entre 92 e 108%.

YU & LIU, em 1983, descreveram um procedimento para a determinação de traços de As(III) e As(V), Sb(III) e Sb(V), Se(IV) e Se(VI), Te(IV) e Te(VI) em águas por espectrometria de absorção atômica após separação e enriquecimento com “coton tiol” (coton impregnado com ácido tioglicólico) e empregando técnica de geração de hidretos. Foram avaliados os comportamentos de sorção dos vários elementos em diferentes estados de oxidação e as condições de desorção quantitativa das espécies em estudo. As condições dos agentes redutores foram estudadas. Os autores conseguiram níveis de recuperação entre 90 e 110%. O método obteve seletividade para a determinação das espécies, não obstante estes apresentassem vários estados de oxidação diferentes.

Em 1997, NIELSEN & HANSEN descreveram um procedimento para a determinação e especiação de traços de arsênio inorgânico em água potável, por espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos (HG-AAS). A determinação da concentração de As total era obtida pela redução em linha de As(V) a As(III), utilizando-se como redutor, iodeto de potássio 1,0 % (m/v) e ácido ascórbico 0,5 % (m/v) em 4 mol L⁻¹ de HCl. A amostra e a solução redutora eram aquecidas em um banho de óleo e, em seguida resfriada pela imersão do tubo reator em água a 10 °C. O acoplamento da análise em fluxo com a HG-AAS possibilitou uma frequência analítica de 180 determinações por hora. O limite de detecção alcançado foi de 37 ng mL⁻¹, apresentando desvio padrão relativo (RSD) de 1,1 % (n=10).

Em 2000, BARRA *et al.* desenvolveram um procedimento para a determinação quantitativa de arsênio inorgânico em solos empregando espectrometria de fluorescência atômica. Os autores reduziam o As(V) a As(III) usando iodeto de sódio e destilavam o arsênio como AsCl₃, o qual era determinado por fluorescência após geração de hidretos com borohidreto de sódio em HCl. As(V) era determinado por diferença entre As(III) e As_{tot}. As amostras eram digeridas utilizando um forno de microondas para separação do As. O limite de detecção alcançado para o método foi 0,015 µg L⁻¹ e o RSD foi de 3 % (n=10). Nas amostras adicionadas de As os níveis de recuperação foram de 103 a 106 %.

Um método foi desenvolvido por LE *et al.* [1998] para a determinação simultânea de arsênio e selênio, baseado na separação das espécies usando HPLC com as colunas sob elevadas temperaturas seguida de detecção dos dois elementos por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICPMS). As(III), As(V), ácido monometilarsênico, ácido dimetilarsênico,

arsenobetaina, arsenocloreto, selenato, selenito, selenocistina, e selenometionina puderam ser determinados produzindo-se a separação das espécies nas rampas de temperatura com boa resolução. O método foi aplicado na especiação das espécies em peixes e em seis arsenoacucares em urina humana em tempos menores que os utilizados para a determinação em temperaturas ambiente.

III.1.3 Voltametria

A voltametria inclui métodos eletroanalíticos onde se estuda a relação entre a corrente e o potencial durante a eletrólise de uma espécie química de interesse. Para a obtenção das medidas de corrente, utiliza-se um sistema potenciostático de três eletrodos: trabalho, referência e auxiliar. Os eletrodos são posicionados na cela voltamétrica e imersos em um eletrólito suporte contendo o analito [PLAMBECK, 1982].

O eletrólito suporte é uma solução inerte no domínio de eletroatividade, sendo que geralmente a sua concentração é elevada em relação à concentração do analito e tem por finalidade minimizar a corrente de migração. O potencial e a corrente resultante são registrados simultaneamente e a curva obtida é chamada de voltamograma [PLAMBECK, 1982].

Com relação aos eletrodos de trabalho, existem diferentes tipos, variando desde o material empregado na sua construção, até sua morfologia e dimensões. Um eletrodo bastante usado em voltametria é o eletrodo de mercúrio, podendo ser empregado como eletrodo de gota pendente de mercúrio (HMDE, do inglês *Hanging Mercury Drop Electrode*) ou como gota estática de mercúrio (SMDE, do inglês *Static Mercury Drop Electrode*), na qual a gota permanece imóvel na

ponta do capilar e o voltamograma é registrado nessa única gota. Ainda, pode ser usado na forma de filme fino de mercúrio (MTFE, do inglês *Mercury Thin Film Electrode*), sendo que, o filme é depositado eletroquimicamente em superfícies sólidas, como platina e carbono vítreo [CHRISTIE *et al.*, 1977].

O emprego do eletrodo de mercúrio é restrito à região catódica e, dependendo do eletrólito, pode ser empregado entre +0,3 V a -2,3 V *vs.* eletrodo de calomelano saturado (SCE, do inglês *Saturated Calomelan Electrode*). Nessa região de potencial ocorrem as reações eletródicas da maioria dos íons metálicos e de grande número de espécies orgânicas, o que vem a justificar o seu amplo emprego como eletrodo de trabalho nas últimas décadas em aplicações diversas. Outro fator importante com relação a este tipo de eletrodo, é que no modo gotejante ele é um eletrodo de superfície renovável, evitando problemas, entre outros, devido aos chamados envenenamentos de superfícies [CHRISTIE *et al.*, 1977].

Entre os eletrodos sólidos, o de platina é um dos mais importantes. Ele pode ser empregado na região de potencial de +1,1 V a -0,5 V *vs.* SCE, dependendo do eletrólito suporte empregado. A platina permite avaliar espécies eletroativas que sofrem redução ou oxidação na região anódica. Outro eletrodo sólido que atua na região anódica é o de ouro, que pode ser utilizado em intervalos de potencial de +1,5 V a -0,8 V *vs.* SCE. Os eletrodos de carbono vítreo permitem a determinação de espécies eletroativas no domínio de eletroatividade de +1,5 V a -1,1 V *vs.* SCE.

Além destes, ainda temos os eletrodos grafite pirolítico e materiais semicondutores como estanho e óxido de índio. Mais recentemente, também têm sido desenvolvidos novos tipos de eletrodos de trabalho para serem usados em

voltametria, tais como os eletrodos quimicamente modificados [SALIMI *et al.*, 2004].

III.1.3.1 Tipos de Voltametria

A aplicação de correntes amostradas, pulso diferencial e onda quadrada, fez com que fosse possível aumentar a sensibilidade das técnicas voltamétricas, pois permite a minimização da corrente capacitiva em relação à faradáica.

Para a voltametria de pulso diferencial, aplicam-se pulsos de potencial de amplitude definida, sobre uma rampa de potencial linearmente crescente (Figura III.1A). A corrente é amostrada em dois tempos durante o tempo de vida dos pulsos, nos quais a corrente capacitiva é mínima. Os limites de detecção, em diferentes tipos de matrizes, com a aplicação das técnicas de pulso são da ordem de 10^{-7} a 10^{-8} mol L⁻¹.

Um voltamograma típico para voltametrias de pulso está apresentado na Figura III.1B, onde a corrente de pico ou limite é proporcional à concentração da espécie eletroativa do meio. O potencial de pico é característico da substância eletroativa e, geralmente, independe da concentração do analito, e das características do eletrodo. No entanto, pode variar em função da composição do eletrólito suporte utilizado [CHRISTIE *et al.*, 1977].

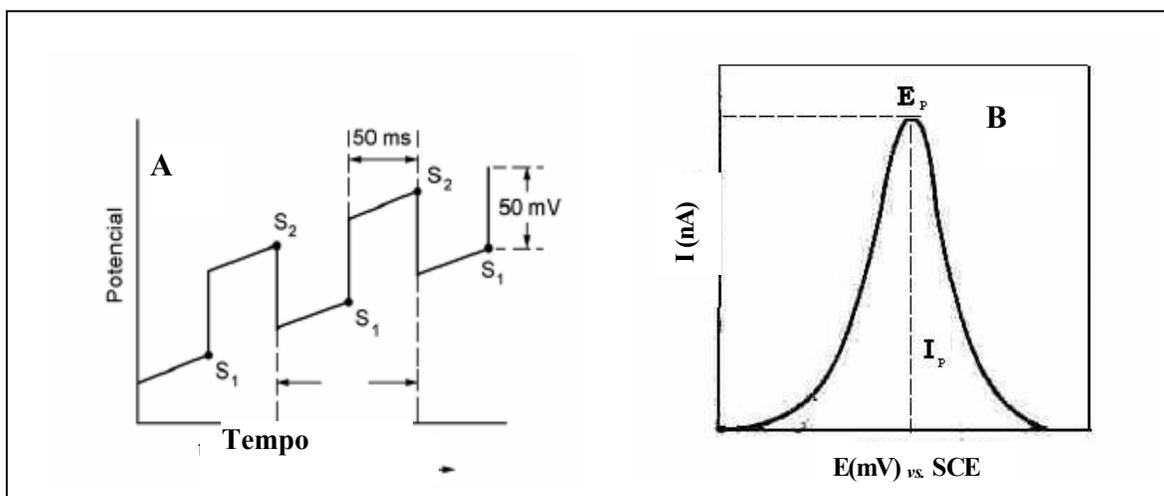


Figura III.1: (A) Sinais de excitação para voltametria de pulso diferencial [WANG, 1985]. (B) Voltamograma típico para a determinação quantitativa de uma espécie eletroativa empregando a técnica de pulso diferencial. E_p : potencial de pico; I_p : corrente de pico [CHRISTIE *et al.*, 1977].

Na voltametria de pulso diferencial, para um processo termodinamicamente reversível e controlado por difusão, a corrente de pico (I_p) também é proporcional à amplitude de pulso. O valor da corrente aumenta em função do aumento da amplitude do pulso, aumentando a sensibilidade do método. No entanto, o aumento da amplitude de pulso também aumenta a largura do pico, reduzindo a resolução e, conseqüentemente, afetando a seletividade. Dois picos adjacentes não podem ser resolvidos, a menos que a amplitude do pulso seja bem menor do que a separação entre os dois potenciais de pico. A escolha da amplitude deve ser um compromisso entre o aumento da sensibilidade e a perda da resolução ou seletividade. De um modo geral, recomendam-se 25 mV de amplitude para sistemas com transferência de um elétron e 50 mV para sistema com dois elétrons [PLAMBECK, 1982].

Outra técnica voltamétrica bastante empregada, com sensibilidade similar à voltametria de pulso diferencial, é a voltametria de onda quadrada. Nesta técnica aplica-se ao eletrodo de trabalho uma onda quadrada simétrica sobreposta a uma rampa de potencial de incrementos sucessivos de potencial em degraus. A corrente é amostrada duas vezes durante cada ciclo da onda quadrada, minimizando mais ainda a corrente capacitiva. A maior vantagem desta técnica é a velocidade de varredura, que pode chegar a 2000 mV s^{-1} e, sendo assim, o voltamograma é obtido com maior rapidez. No entanto, com o aumento da velocidade de varredura, ocorre um alargamento na base dos picos, e este fator pode diminuir a resolução de picos, quando ocorrem determinações simultâneas de metais que tenham potenciais de pico próximos [BRETT, 1996].

Entretanto, na análise de traços é necessário determinar concentrações abaixo de $10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$, o que não se consegue apenas utilizando medidas voltamétricas usuais ou também chamadas de medidas voltamétricas diretas. Como já foi mencionado, a corrente capacitiva não é eliminada pela forma de amostragem de corrente, apenas minimizada. Assim, quando a concentração da espécie atinge a ordem de $10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$, a corrente faradáica torna-se pouco intensa e fica encoberta pela corrente de fundo (corrente capacitiva), chegando-se então ao limite da técnica.

Uma possibilidade de melhorar os limites de detecção é a utilização de processos de pré-concentração da substância a ser determinada, de maneira que a corrente faradáica possa aumentar, suplantando a corrente capacitiva e, assim, chegar a limites inferiores aos mencionados anteriormente. Na análise voltamétrica a pré-concentração apresenta a vantagem de poder ser feita no próprio eletrodo de trabalho, sendo, sob este aspecto, bastante fácil e conveniente a sua utilização.

III.1.3.2 Voltametria de Redissolução Anódica e Catódica

Uma das técnicas que utiliza processos de pré-concentração é a voltametria de redissolução anódica (ASV, do inglês *Anodic Stripping Voltammetry*) muito empregada na determinação de metais pesados, uma vez que vários deles podem ser depositados no eletrodo de trabalho através de eletrólise de soluções de seus íons. Nesta técnica, a etapa de pré-concentração consiste na deposição feita eletroliticamente na superfície do eletrodo, aplicando-se um potencial de deposição (E_d) pré-estabelecido, durante um determinado tempo e com agitação da solução. O tempo de deposição é escolhido em função da espécie eletroativa e de sua concentração, ficando geralmente entre 30 e 300 s [WANG, 1985].

Podem ser usados eletrodos de gota pendente ou filme de mercúrio, além de eletrodos sólidos ou quimicamente modificados. Os eletrodos de mercúrio acabam sendo mais vantajosos para a determinação de metais pesados, pois muito deles formam amálgamas, produzindo sinais mais repetíveis do que os depósitos metálicos formados na superfície de eletrodos sólidos.

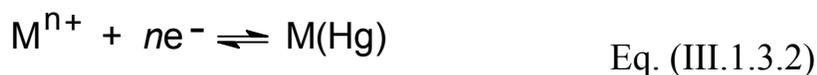
Durante a eletrólise, a corrente que flui é descrita pela equação de LEVICH:

$$I = 0,62 n F A D^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{1/6} C_{A(t)} \quad (\text{Eq. III.1.3.1})$$

onde, n é o número de elétrons transferidos durante a reação, F é a constante de Faraday, A é a área geométrica do eletrodo, D é o coeficiente de difusão, ω é a velocidade de agitação, ν é a viscosidade cinemática e $C_{A(t)}$ é a concentração do analito [WANG, 1985].

Tempos muito longos de deposição devem ser evitados, pois podem produzir correntes que não tenham uma relação linear com a concentração. A

agitação, constante e controlada, faz com que o transporte de massa por convecção mantenha a concentração da espécie eletroativa junto à superfície do eletrodo igual a do resto da solução. Sendo assim, a quantidade de metal depositada na superfície do eletrodo é maior do que se o processo de transporte de massa fosse governado apenas por difusão. Na etapa de deposição, ocorre a redução da espécie eletroativa, em particular o metal (M^{n+}), formando amálgama $M(Hg)$, para um eletrodo de mercúrio (Eq. III.1.3.2) ou, para eletrodos sólidos, depositando-se na superfície do eletrodo formando um filme metálico (M) (Eq.III.1.3.3).



Após a deposição do metal, em ambos os casos, a agitação é cessada e a solução é mantida em repouso por alguns segundos, para que a concentração do metal depositado entre em equilíbrio na superfície do eletrodo.

Na etapa de redissolução, faz-se a varredura de potencial na direção anódica, na qual os metais depositados são oxidados em potenciais definidos. Na equação (Eq. III.1.3.4), observamos a oxidação do metal (M) quando emprega-se um eletrodo de mercúrio como eletrodo de trabalho.



Ao promover a redissolução da espécie, registra-se um voltamograma, cuja corrente de pico (I_p) é proporcional à concentração da espécie previamente depositada na superfície do eletrodo. Na Figura III.2, pode-se observar um esquema ilustrando a etapa de deposição e redissolução e um voltamograma típico para a determinação simultânea de dois metais. A ASV, empregando eletrodo de mercúrio, apesar de ser uma técnica muito sensível e conveniente para a análise de traços, é restrita a metais que apresentem solubilidade no mercúrio, sendo aplicável à cerca de 30 elementos [WANG, 1985].

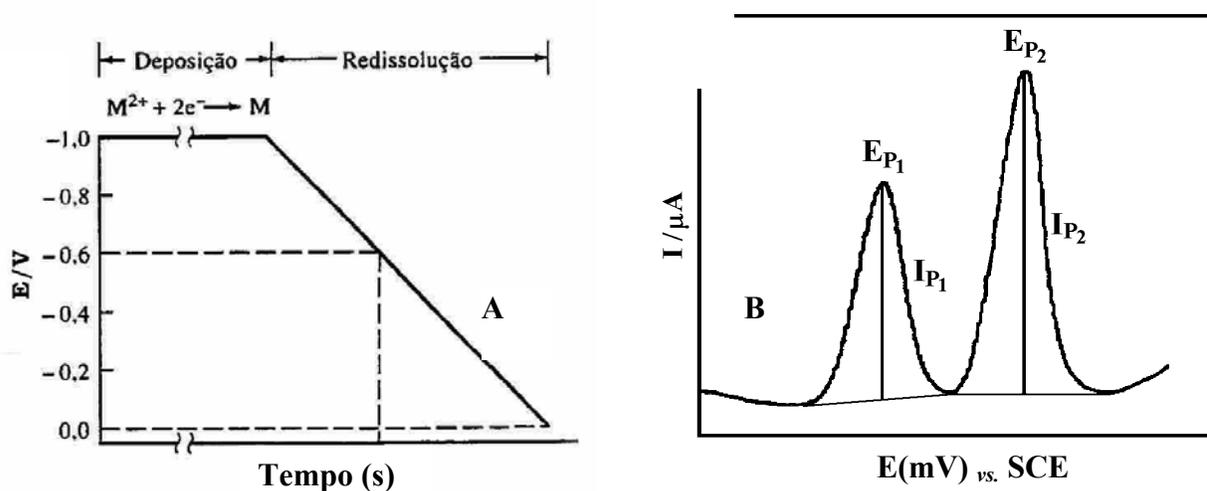
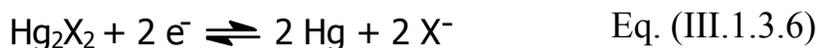
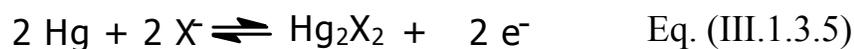


Figura III.2: (A) Forma de aplicação do potencial durante a etapa de deposição e redissolução empregando DPASV para quantificação de dois metais. (B) Voltamograma obtido para a determinação simultânea de dois metais por DPASV [WANG,1985].

A voltametria de redissolução catódica (CSV, do inglês *Cathodic Stripping Voltammetry*) é usada para a determinação de substâncias que formam sais pouco solúveis no mercúrio do eletrodo de trabalho. A técnica consiste na polarização

anódica do eletrodo em cuja superfície se deposita uma camada de um composto pouco solúvel, formada por ânions da espécie e cátions do eletrodo, seguida da eletroredução da camada depositada através da varredura de potencial no sentido catódico. Entre as espécies que podem ser determinadas por essa técnica, em nível de traços, destacam-se As, Se, cloreto, brometo, iodeto, sulfeto, cianeto, entre outros [WANG, 1985].

No eletrodo de mercúrio (Hg) as etapas de deposição e redissolução para um ânion (X^-) podem ser descritas pelas reações a seguir:



III.1.3.3 Determinação de arsênio por voltametria

SUN *et al.* [1997], desenvolveram um procedimento eletroquímico utilizando um eletrodo rotatório de filme de ouro depositado sobre carbono vítreo para a determinação de As(III) e As(V) em água de mar, empregando voltametria de redissolução anódica. O As(V) foi reduzido a As(III) usando SO_2 antes da determinação. Para um tempo de deposição de 4 min o limite de determinação foi de $0,19 \mu\text{g L}^{-1}$ As(III). Os autores não citam os limites individuais para As(III) e As(V), assim como as condições de redução do As(V). Ainda, não apresentam os picos anódicos de nenhuma das espécies.

Um procedimento por voltametria de redissolução foi descrito em 1997 por HENZE *et al.*, para a especiação de As (III) e As (V) com o auxílio de manitol em meio ácido. O arsênio foi co-precipitado com cobre e selênio e reduzido a arsina na superfície de um eletrodo de mercúrio. Usando um tempo de acumulação de 240 s o limite de detecção foi de $0,52 \mu\text{g L}^{-1}$. O método foi aplicado à determinação de arsênio em águas. Os autores afirmam que, variando-se a composição do meio, foi possível diferenciar-se entre o As(III) e o As(V), mas de fato as espécies determinadas foram o As(III) e o As_{tot} , sendo o As(V) determinado por diferença.

Em 2002, FERREIRA & BARROS desenvolveram um procedimento analítico para a determinação de As(III) e As_{tot} em águas de rios e minerais usando voltametria de onda quadrada e eletrodo de mercúrio como eletrodo de trabalho. Para a determinação de As(III), foi utilizado HCl 1 mol L^{-1} e 45 mg L^{-1} de Cu(II). O composto intermetálico formado foi reduzido a $-0,82 \text{ V}$ vs o eletrodo Ag/AgCl. Para a determinação de As_{tot} a pré-concentração era realizada na presença de 400 mg L^{-1} de Cu(II) a um potencial de $-0,40 \text{ V}$. O limite de quantificação para As(III) foi $0,2 \mu\text{g L}^{-1}$ com um tempo de deposição de 40 s. Para As_{tot} o limite de quantificação foi de $2 \mu\text{g L}^{-1}$ para um tempo de deposição de 3 min. Os resultados para As_{tot} foram comparados com os encontrados pela técnica espectrométrica de emissão ótica acoplada à geração de hidretos com correlações de 95% de confiança.

III.2 PARTE EXPERIMENTAL

III.2.1 Equipamentos

As medidas voltamétricas foram realizadas utilizando-se um AUTOLAB PGSTAT30, marca Eco Chemie, acoplado a um *Stand* para eletrodos METROHM, modelo 663 VA com cela de três eletrodos:

- Eletrodo de trabalho constituído pela gota pendente de mercúrio (HMDE) área $0,52 \text{ mm}^2$;
- Eletrodo de referência constituído por Ag/AgCl, KCl 3 mol L^{-1} ;
- Eletrodo auxiliar: grafite pirolítico.

O aparelho foi interfaceado a um microcomputador PC com sistema operacional *Windows Professional 2000* e gerenciado por *software GPES*, versão 4.9.

Parâmetros usuais referentes à técnica de voltametria de pulso diferencial como duração do pulso, amplitude de pulso e velocidade de varredura foram ajustados mediante estudos prévios, ficando assim estabelecidos:

- Duração do pulso: 40 ms;
- Amplitude de pulso: 50 mV;
- Velocidade de varredura: 20 mV s^{-1} .

A técnica utilizada para a determinação de As foi a voltametria de redissolução catódica, empregando a técnica de pulso diferencial (DPCSV). O

tempo de equilíbrio (t_{eq}) da espécie formada na superfície da gota de mercúrio foi estipulado em 10 s.

O oxigênio dissolvido, nas soluções a serem analisadas por voltametria, foi removido mediante passagem de nitrogênio ultrapuro, por um período de no mínimo 3 min.

III.2.2 Reagentes e soluções

Todos os reagentes utilizados no preparo de soluções foram de grau analítico e a água destilada foi purificada em sistema Milli-Q (18,2 M Ω cm⁻¹ Millipore).

- Solução padrão 1000 mg L⁻¹ de As(III) preparada a partir do óxido As₂O₃, pesando-se 0,1320 g (previamente seco em estufa a 110 °C por 2 horas) e diluindo-se em uma quantidade mínima de NaOH 20 % (m/v), e acidificada com solução de HCl; solução padrão 1000 mg L⁻¹ de As(V), preparada a partir do sal arsenato de sódio; solução 4,0 mol L⁻¹ de HCl, utilizada como eletrólito de suporte a partir de convenientes diluições; solução 1,6x10⁻² mol L⁻¹ de Cu(II), preparada a partir do sal de CuSO₄; solução de tiosulfato de sódio 1,0x10⁻³ mol L⁻¹, para a redução de As(V) a As(III).
- As adições dos volumes nas celas voltamétricas, bem como as diluições foram feitas utilizando micropipetas com graduações de 5,0 μ L até 10,0 mL da marca Finnpipe.
- O volume de eletrólito suporte na cela voltamétrica foi de 20,0 mL e a remoção de oxigênio foi realizada utilizando-se nitrogênio ultrapuro.

➤ A vidraria utilizada no experimento, inclusive a cela voltamétrica, foi lavada sucessivamente com água e detergente, com água destilada, solução de ácido nítrico 10 % (v/v) e com água deionizada.

III.2.3 Estudos realizados

Em todos os estudos realizados procurava-se atingir uma melhor resposta de corrente de pico (I_p) assim como uma melhor definição na forma do pico. Os estudos realizados para otimização do método são descritos a seguir:

III.2.3.1 Influência da natureza e concentração do eletrólito suporte

Como eletrólito suporte foi avaliado o emprego do ácido clorídrico e sulfúrico no intervalo de concentração de 0,50 a 2,0 mol L⁻¹. Este estudo foi realizado para diferentes tempos de deposição. O potencial de deposição e a velocidade de varredura foram mantidos constantes em -0,50 V e 50 mV s⁻¹, respectivamente.

III.2.3.2 Avaliação da concentração de Cobre (Cu(II))

Foi avaliada a concentração de Cu(II) no intervalo entre $7,9 \times 10^{-5}$ e $6,3 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ Cu(II) e mantidos constantes a concentração do eletrólito (HCl 2,0 mol L⁻¹), o tempo de deposição (150 s), a velocidade de varredura (50 mV s⁻¹) e o potencial de deposição (-0,50 V).

III.2.3.3 Estudo do tempo de deposição

Procedeu-se também a avaliação do tempo de deposição do As na superfície da gota do eletrodo de mercúrio. Tempos de 30, 60, 150, 200, 250 e 300 s foram avaliados. As concentrações do eletrólito (HCl 2,0 mol L⁻¹) e do Cu(II) (3,2x 10⁻⁴ mol L⁻¹), o potencial de deposição (-0,50 V) e a velocidade de varredura (50 mV s⁻¹), foram mantidos constantes para este estudo.

III.2.3.4 Avaliação do potencial de deposição

Prosseguindo-se os estudos de otimização das condições do procedimento, foi avaliado o potencial de deposição, cujo intervalo variou de -0,20 a -0,60 V. Os outros parâmetros permaneceram constantes para este estudo.

III.2.3.5 Influência da velocidade de varredura

A velocidade de varredura, no intervalo de potencial escolhido, também foi avaliada. Para este estudo os valores variaram entre 5 a 100 mV s⁻¹. Todos os outros parâmetros anteriormente estudados foram mantidos constantes.

III.2.3.6 Estudo da interação Cu-As na cela eletroquímica

Com o objetivo de se verificar como ocorre a interação entre Cu-As, um experimento foi efetuado usando um filme fino de mercúrio depositado sobre um eletrodo de fio de prata (Ag) empregando a técnica amperometria. Em um primeiro estudo, o cobre foi depositado sobre a superfície do mercúrio em

-0,50 V por 150 s e, em seguida, esse mesmo eletrodo foi imerso em solução de eletrólito HCl 2,0 mol L⁻¹ contendo 500 µg L⁻¹ As(III) e o voltamograma registrado. Em um segundo estudo, primeiramente foi depositado o As(III) em -0,50 V por 150 s; em seguida o eletrodo foi introduzido no eletrólito suporte (HCl 2,0 mol L⁻¹), contendo Cu(II) 3,15x 10⁻⁴ mol L⁻¹. Um terceiro estudo foi realizado depositando-se o Cu(II) e o As(III) ao mesmo tempo. No primeiro estudo a varredura foi realizada no sentido catódico, entre os potenciais -0,10 a -1,0 V e, nos outros dois, a faixa foi de -0,30 a -1,0 V.

III.2.3.7 Avaliação da concentração do redutor

Esse estudo foi realizado com o intuito de se verificar a concentração de tiosulfato necessária para redução quantitativa de As(V) para As(III), uma vez que a espécie eletroativa, empregando o eletrodo de mercúrio, é o As(III). A concentração de tiosulfato foi variada de 2,0x 10⁻⁴ a 1,8x 10⁻³ mol L⁻¹. O eletrólito suporte foi o HCl 2,0 mol L⁻¹ contendo Cu(II) 3,2x 10⁻⁴ mol L⁻¹.

III.2.3.8 Influência do tempo de redução

Foi avaliado o tempo necessário para a reação química de redução de 50,0 µg L⁻¹ de As(V) na cela, empregando as condições especificadas em III.2.3.7. Os valores estudados variaram entre 60 e 300 s.

III.2.4 Estudo dos parâmetros analíticos e validação do método

O estudo das características analíticas de um método analítico é realizado utilizando-se estudos laboratoriais, com o objetivo de garantir a exatidão, seletividade, precisão e robustez do método dentro de uma faixa específica na qual a espécie de interesse é determinada. Os principais parâmetros avaliados neste trabalho foram, faixa linear, linearidade, sensibilidade, precisão, seletividade, limite de detecção (LOD), limite de quantificação (LOQ) e exatidão.

III.2.4.1 Sensibilidade

A sensibilidade é um parâmetro que descreve como a resposta (intensidade de corrente no potencial de pico) varia em função da concentração dos analitos. Pode ser expressa pelo coeficiente angular da reta obtida a partir da regressão linear da curva analítica [Miller & Miller, 1993].

III.2.4.2 Limite de detecção e limite de quantificação

O limite de detecção (LOD do inglês, *limit of detection*) é calculado segundo a definição da IUPAC, a partir da equação:

$$LOD = \frac{k s_b}{m} \quad \text{Eq. (III.2.4.1)}$$

onde m é o coeficiente angular da reta obtida da curva, s_b a estimativa do desvio padrão da curva e k , uma constante estatística. O uso de $k = 3$, permite um nível de confiança de 99,8%, para uma medida assumindo distribuição normal.

O limite de determinação ou quantificação (LOQ do inglês, *Limit of Quantitation*) é calculado assumindo o uso de $k = 10$. O LOD e LOQ foram calculados através das equações das retas obtidas das curvas analíticas [MILLER & MILLER, 1993].

III.2.4.3 Interferentes

O estudo de interferentes foi realizado em concentrações aproximadamente 50, 100 e 200 vezes maiores que as concentrações limites permitidas para o As em águas de superfície e subterrâneas para a classe I ($10 \mu\text{g L}^{-1}$). As soluções para estudo de espécies interferentes na determinação de arsênio foram preparadas de acordo com a Tabela III.1.

Tabela III.1. Soluções preparadas para estudos de espécies interferentes.

Espécie Interferente	Concentração (mg/L)	Reagente Correspondente
Sb(III)	0,5-2,0	Sb ₂ O ₃
Cd(II)	0,5-2,0	Cd(NO ₃) ₂
Pb(II)	0,5-2,0	Pb(NO ₃) ₂
Mn(II)	0,5-2,0	MnSO ₄
Zn(II)	0,5-2,0	ZnSO ₄
Sn(II)	0,5-2,0	SnCl ₂ .2H ₂ O

III.2.4.4 Precisão

A precisão (repetibilidade e reprodutibilidade) é o parâmetro que avalia a proximidade entre várias medidas efetuadas em uma amostra. Pode ser estimada através do coeficiente de variação (estimativa do desvio padrão relativo). Para todas as determinações efetuadas neste trabalho, como construção das curvas analíticas, estudo de interferentes e análise de amostras de águas, os resultados foram obtidos em triplicatas e a estimativa do desvio padrão foi então calculada [ZHANG *et al.*, 1996].

A repetibilidade é quando resultados independentes são obtidos utilizando o mesmo método, para análise da mesma amostra, no mesmo laboratório, pelo mesmo analista, utilizando o mesmo equipamento, em um curto espaço de tempo.

III.2.4.5 Exatidão

A exatidão expressa como os resultados obtidos se aproximam do valor verdadeiro. Pode ser determinada por (i) comparação dos resultados obtidos pelo novo método com os obtidos por um método de referência; (ii) análise de material de referência certificado ou (iii) teste de recuperação [ZHANG *et al.*, 1996].

Neste trabalho, a exatidão do método proposto foi avaliada mediante comparação com análise de amostra de referência certificada de água marca NIST-1640 para $A_{S_{tot}}$ e testes de recuperação.

III.2.5 Coleta das Amostras

A aplicabilidade do método foi avaliada em amostras de águas coletadas nos meses de outubro/2004 e março/2005, nas cidades de Ouro Preto e Mariana, região do Quadrilátero Ferrífero, MG, em bicas, minas e rio.

Em cada ponto foram coletados 250 mL de água, em frascos de polietileno revestidos internamente com Teflon® (marca Nalgene) descontaminados previamente em HNO₃ 10% (v/v), para determinação da concentração e especiação de As. As amostras foram mantidas sob refrigeração e analisadas até no máximo 5 dias após coleta, no Laboratório do Grupo de Química Ambiental do Instituto de Química da UNICAMP.

Parâmetros físico-químicos como temperatura, pH, Eh, sólidos totais e condutividade foram determinados *in situ*, utilizando-se um instrumento Myronl Company Ultrameter- modelo 6P.

III.2.6 Tratamento de Resíduos

Os resíduos, contendo arsênio, gerados durante o desenvolvimento deste trabalho foram tratados no nosso laboratório. Para tanto, o pH do resíduo foi ajustado para 3 com ácido nítrico para permitir a precipitação do arsênio na forma de sulfeto. Após filtração, o filtrado foi testado quanto à presença de arsênio por uma nova adição de sulfeto. Comprovada a ausência de arsênio no filtrado, o mesmo foi neutralizado e descartado na pia. O resíduo sólido foi enviado ao setor de descarte de resíduos do Instituto de Química/UNICAMP, o qual encaminha o mesmo para incineração.

III.2.7 Especiação voltamétrica de As em amostras de águas

III.2.7.1 As (III) e As_{total}

Para a determinação de As(III), uma alíquota da amostra de água (250 µL a 5000 µL) foi transferida para a cela voltamétrica contendo 20,0 mL de eletrólito suporte (HCl 2,0 mol L⁻¹) e 400 µL de uma solução 1,57x 10⁻² mol L⁻¹ de Cu(II). A solução foi desaerada com N₂ e o voltamograma registrado usando-se a técnica voltamétrica de pulso diferencial com as seguintes condições: potencial de deposição (E_{dep}): -0,50 V; tempo de deposição (t_{dep}): 150 s; tempo de equilíbrio (t_{eq}): 10 s; amplitude de pulso (ΔE): 50 mV e velocidade de varredura (v): 50 mV s⁻¹. A faixa de varredura de potencial foi de -0,30 a -1,0 V e a corrente de pico medida em -0,70 V. A quantificação de As(III) foi feita através de uma curva de calibração externa, tendo em vista que as concentrações desta espécie nas amostras estavam todas dentro da faixa linear do método.

Para a determinação de As(V) foram adicionados, à mesma cela voltamétrica na qual foi determinada o As(III), 200 µL de S₂O₃²⁻ 0,10 mol L⁻¹. A solução foi agitada durante 180 s para que houvesse a redução química do As(V) para As(III). Após redução, o voltamograma foi registrado sob as mesmas condições empregadas para a determinação de As(III). A quantificação do As nas amostras foi realizada utilizando-se o método de adição de padrão, onde cinco alíquotas de soluções padrão de As(V) foram adicionadas sucessivamente. Após cada adição, o procedimento era repetido antes do registro dos voltamogramas. Todas as amostras foram analisadas em triplicata.

Os cálculos foram realizados pelo método de adição de padrão contido no programa Prisma versão 2.1. Como as determinações foram feitas em triplicata, foram determinados a estimativa do desvio padrão e o intervalo de confiança da média com probabilidade de 95%.

III.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Devido à baixa solubilidade do As(III) no mercúrio, a pré-concentração desta espécie sobre o HMDE é pouco favorecida. Sabe-se, a partir da literatura, que Cu(II) e Se(IV), quando adicionados ao eletrólito suporte, possibilitam a acumulação de As(III) no mercúrio, o que permite a determinação quantitativa de As(III) por voltametria de redissolução catódica [HOLAK, 1980]. Alguns autores sugerem a formação de um composto intermetálico entre cobre-arsênio ou selênio-arsênio [HOLAK, 1980; LI & SMART, 1996], no entanto os mecanismos eletroquímicos apresentados são controversos e não esclarecem a alta concentração de Cu(II) ou Se(IV) requerida, com relação à concentração de As(III) a ser determinada. Neste trabalho foi selecionado o Cu(II) para essa finalidade, uma vez que através de estudos prévios foi verificado que o selênio diminui a intensidade de corrente de pico do arsênio nas condições estabelecidas.

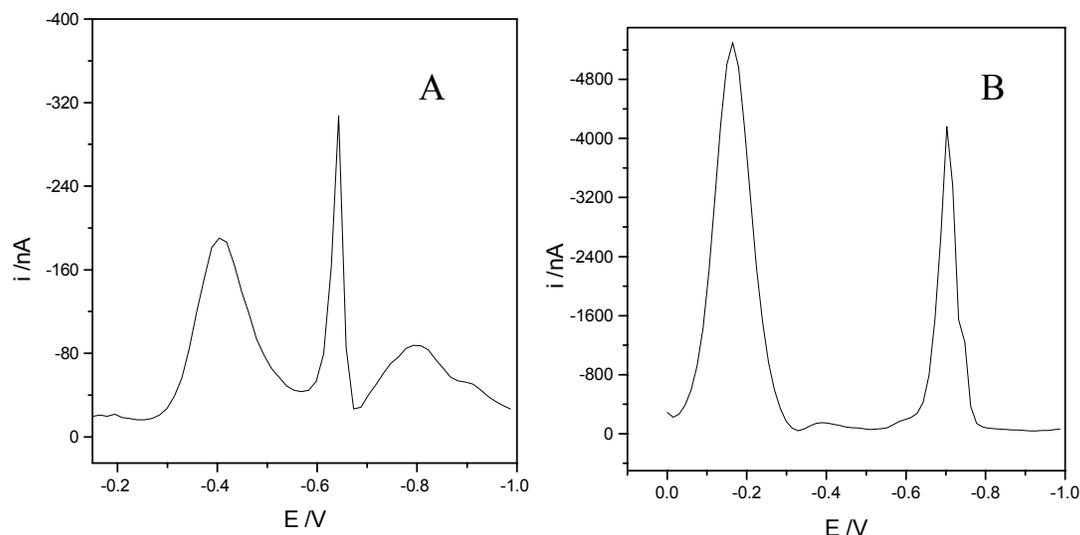


Figura III.3. A- Voltamograma de $50,0 \mu\text{g L}^{-1}$ As(III) em HCl $1,5 \text{ mol L}^{-1}$; B- Voltamograma de $50,0 \mu\text{g L}^{-1}$ As(III) em HCl $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ e Cu(II) $1,6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. DPCSV, ΔE : -50 mV ; E_{dep} : $-0,50 \text{ V}$; t_{dep} : 60 s ; t_{eq} : 10 s e v : 20 mV s^{-1} .

Com a finalidade de estabelecer as melhores condições analíticas para a determinação de As(III) e As(V) por DPCSV utilizando HMDE, e estudar os processos eletroquímicos envolvidos, os seguintes parâmetros foram primeiramente avaliados: composição do eletrólito suporte, influência da presença e concentração de Cu(II) e condições de pré-concentração.

Na ausência de Cu(II), o voltamograma de pulso diferencial de As(III) em HCl apresenta três picos catódicos: em $-0,40 \text{ V}$, $-0,60 \text{ V}$ e $-0,80 \text{ V}$ (Figura III.3a). Na literatura, o primeiro pico é atribuído à redução do As(III) para As elementar, e o último à redução subsequente para arsina. O segundo pico é atribuído a um máximo voltamétrico [GRESCHONIG & IRGOLIC, 1992]. A adição de Cu(II) ao eletrólito suporte elimina os primeiros dois picos e apenas

um pico em $-0,70$ V é registrado cuja corrente de pico é proporcional à concentração de As(III) na solução (Figura III.3b). O pico em torno de $-0,1$ V é referente à redução do Cu(II).

De acordo com a literatura, a concentração hidrogeniônica é um fator importante na determinação do As [BARRA *et al.*, 2000]. A literatura relata que a sensibilidade para As(III) varia muito pouco em relação à concentração do ácido do eletrólito suporte. No entanto, para o As(V) a eletroatividade é observada apenas em elevadas concentrações de ácido, acima de 4 mol L^{-1} [BALUJA-SANCHEZ, & GONZALEZ-PORTAL, 1997; QUINÁIA & ROLLEMBERG, 1997].

O ácido clorídrico é o mais recomendado na literatura como eletrólito suporte para determinações de As por técnicas voltamétricas [ADELOJU *et al.*, 1999; KOUTOCEK *et al.*, 1993; LI & SMART, 1996; SADANA, 1983], embora outros ácidos como o sulfúrico [HENZE *et al.*, 1997] e HBr [PROFUMO *et al.*, 2005] têm sido empregados.

Composição do eletrólito suporte

Inicialmente, foi estudada a influência da concentração do ácido clorídrico sobre a intensidade do pico em $-0,70$ V, e os resultados estão apresentados na Figura III.4. Através do gráfico é possível verificar que, com o aumento da concentração do ácido, ocorre um aumento da corrente de pico proveniente da redução do arsênio. Para estudos posteriores, foi adotada a concentração de HCl $2,0 \text{ mol L}^{-1}$, a qual apresentou sensibilidade em função do tempo de pré-

concentração para curvas analíticas construídas sem prolongar muito o tempo de análise.

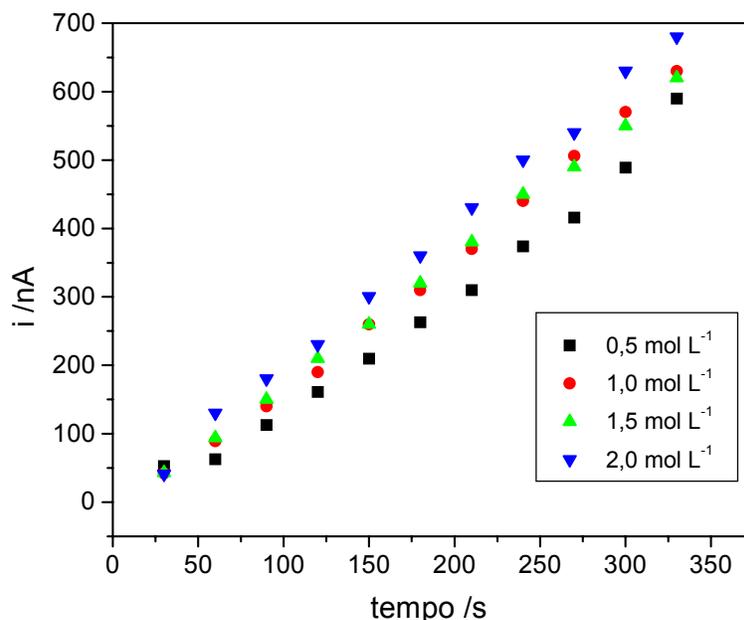


Figura III.4. Influência da concentração de HCl sobre a corrente de pico do As em -0,70 V. As(III) 30 $\mu\text{g L}^{-1}$; Cu(II) $1,6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; DPCSV, ΔE : -50 mV; E_{dep} : -0,50 V; t_{eq} : 10 s e v : 20 mV s^{-1} .

Para se verificar o quanto o íon cloreto, proveniente do HCl, influencia no processo eletroquímico, um segundo estudo foi realizado substituindo o HCl por H_2SO_4 (0,50 a 2,0 mol L^{-1}) como eletrólito suporte, ambos contendo Cu(II) $3,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. No meio de ácido sulfúrico também um pico catódico em -0,70 V foi obtido, cuja intensidade de corrente foi menor do que aquela obtida em HCl, como já relatado anteriormente na literatura [SADANA, 1983].

Tendo em vista que o cloreto parece ter papel importante no processo, foi avaliado o comportamento eletroquímico de As(III) $50,0 \mu\text{g L}^{-1}$ em H_2SO_4 $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ e $3,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de Cu(II) na presença e ausência de íons cloreto. Para manter a força iônica constante, o cloreto foi substituído por íons nitrato no segundo estudo (Figura III.5).

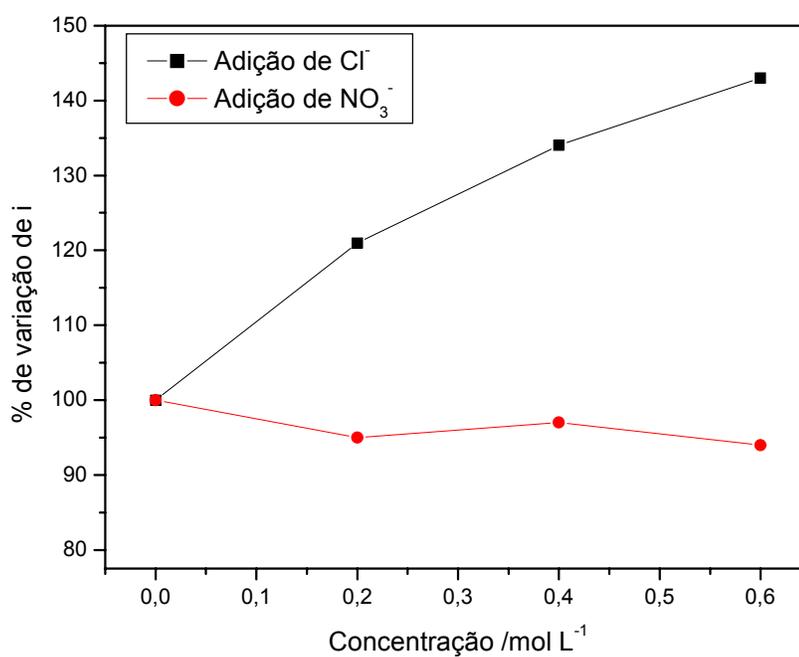


Figura III.5. Influência da presença de íons cloreto e nitrato sobre a corrente de pico do arsênio. As(III) $200 \mu\text{g L}^{-1}$; H_2SO_4 2 mol L^{-1} ; Cu(II) $3,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. DPCSV, ΔE : -50 mV ; E_{dep} : $-0,50 \text{ V}$; t_{dep} : 150 s ; t_{eq} : 10 s e v : 20 mV s^{-1} .

Pôde-se verificar que ocorre um aumento significativo da corrente de pico ($\cong 50\%$ para $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ de cloreto) com a adição deste íon ao eletrólito suporte composto de ácido sulfúrico e íons Cu(II). Esses resultados indicam que o cloreto participa da reação química e/ou eletroquímica e que o aumento da

intensidade de corrente de pico não é simplesmente justificado pelo aumento da força iônica do meio, uma vez que não houve alteração da intensidade de corrente de pico em $-0,70$ V com a adição de nitrato ao meio. Uma hipótese seria a formação de clorocomplexos em solução que poderiam vir a favorecer a pré-concentração do arsênio na superfície do eletrodo.

Para se verificar se apenas o cloreto seria responsável pela pré-concentração do As no eletrodo ou se a concentração do ácido influencia igualmente o processo, foi realizado um estudo no qual foi mantida constante a concentração de cloreto e foi variada a concentração do ácido. Para tanto, foi empregado o ácido sulfúrico.

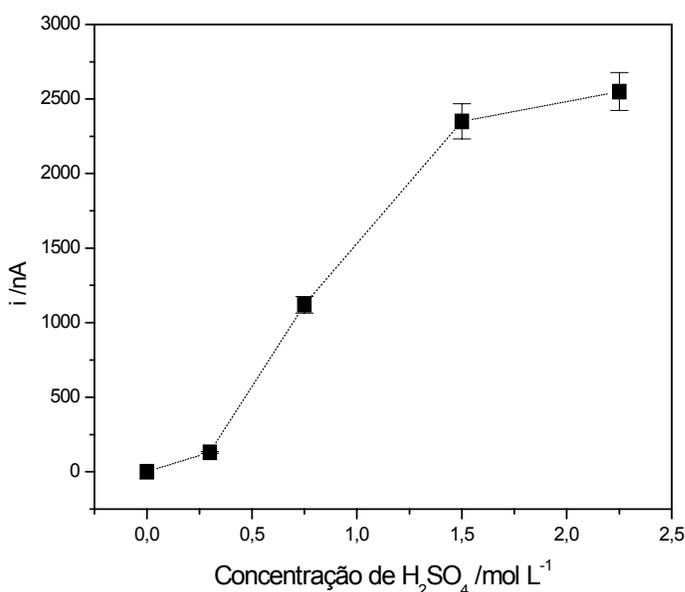


Figura III.6. Influência da concentração de H₂SO₄ sobre a intensidade da corrente de pico em $-0,70$ V. As(III) $200 \mu\text{g L}^{-1}$; Cu(II) $3,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; NaCl $0,50 \text{ mol L}^{-1}$. DPCSV, ΔE : -50 mV ; E_{dep} : $-0,50 \text{ V}$; t_{dep} : 150 s ; t_{eq} : 10 s e v : 20 mV s^{-1} . Os experimentos foram realizados em triplicatas.

Foi verificado que a intensidade da corrente de pico de As depende da concentração do ácido no meio (Figura III.6). Para concentrações maiores do que $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido sulfúrico a corrente passa a independe da concentração do mesmo.

Como já descrito anteriormente, a solubilidade do As(III) no mercúrio é baixa e a concentração do As neste eletrodo pode ser aumentada pela formação de um composto intermetálico entre cobre e arsênio. No entanto, o papel dos íons Cu(II) sobre a deposição do As(III) na superfície no mercúrio ainda não é bem conhecida. Em alguns casos assume-se que uma amálgama de cobre é formada na superfície do eletrodo e que o As(III) reage com esta espécie, formando um composto cobre-arsênio, o qual é reduzido durante a varredura catódica [HENZE *et al.*, 1980]. Embora a formação de Cu_3As_2 tenha sido sugerida, mediante resultados obtidos por fluorescência de raios-X, a formação de um composto intermetálico, CuAs, é também proposta [HENZE *et al.*, 1980].

Neste trabalho, foi estudada a influência da concentração de Cu(II) sobre a intensidade da corrente de pico em $-0,70 \text{ V}$. Foram avaliadas concentrações entre $7,9 \times 10^{-5}$ a $6,3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (Figura III.7). Foi observado que o potencial de pico torna-se mais positivo e que a corrente de pico aumenta em função do aumento da concentração de Cu(II) até um valor de $4,7 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. O deslocamento do potencial de pico do As(III) para o sentido anódico, em função da concentração de Cu(II), sugere a formação de diferentes compostos eletroativos na solução. A queda da corrente em concentrações mais elevadas que $4,7 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ pode ser atribuída à co-deposição de cobre, em que o cobre, por possuir maior solubilidade no mercúrio que o As, pode modificar a superfície do eletrodo.

A concentração de Cu(II) $3,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ foi considerada a melhor, tendo em vista que foi a que resultou em um maior sinal analítico.

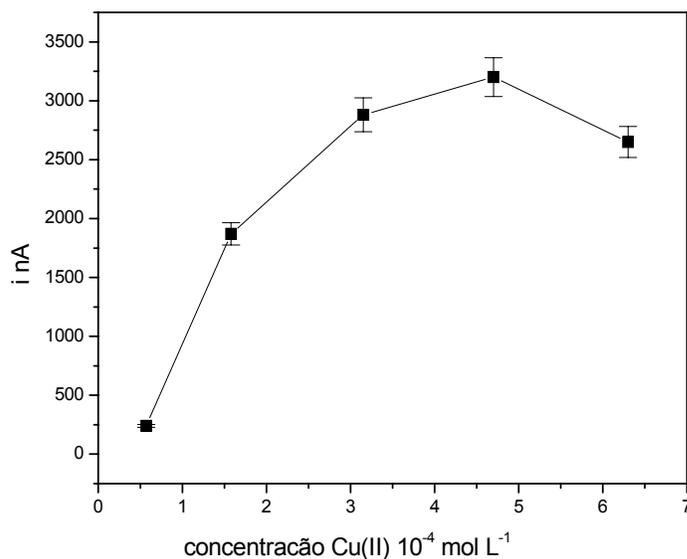


Figura III.7. Voltamogramas de As(III) $300 \mu\text{g L}^{-1}$ em HCl $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ com adição de Cu(II). DPCSV, ΔE : -50 mV ; E_{dep} : $-0,50 \text{ V}$; t_{dep} : 150 s ; t_{eq} : 10 s e v : 20 mV s^{-1} . Os experimentos foram realizados em triplicatas.

A necessidade da alta concentração de cobre em solução, assim como a presença de íons cloreto, sugere a formação de clorocomplexos em solução, os quais, por sua vez, reagem com arsênio formando, em solução, um composto que apresenta maior solubilidade no mercúrio do que o As livre. A formação de complexos de cobre em solução é comprovada pelo deslocamento catódico do potencial de pico com o aumento da concentração de íons cloreto.

Velocidade de varredura

Em um outro estudo, foi avaliada a influência da velocidade de varredura (v) sobre os voltamogramas, variando-a em um intervalo de 5 a 100 mV s^{-1} . Esse estudo permite avaliar o comportamento da espécie pré-concentrada na superfície do eletrodo, sendo que o perfil da curva corrente *vs.* potencial depende da geometria do eletrodo.

Quando v é suficientemente alta em que a concentração da espécie depositada permanece inalterada no final da varredura, o comportamento da corrente de pico é essencialmente governado pela difusão. Portanto, para v acima de 20 mV s^{-1} , na qual o termo esférico do eletrodo se torna desprezível e o comportamento é de difusão linear, é de se esperar que a corrente de pico seja uma função da raiz quadrada da velocidade de varredura [BARD & FAULKNER, 1980]. Foi verificado que a corrente de pico em $-0,70$ V é proporcional a $v^{1/2}$ até o valor de 90 mV s^{-1} ($r=0,99$). Para velocidades maiores ocorre uma estabilização da corrente de pico (Figura III.8).

Por outro lado, é de se esperar que para v muito baixas ocorra uma depleção completa da espécie previamente concentrada durante a varredura e o comportamento se aproxime de um filme fino de mercúrio, no qual a corrente de pico passa a depender apenas da velocidade de varredura. No entanto, esse efeito não foi observado até uma velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} , embora já se verifique uma tendência no gráfico (Figura III.8). Para fins quantitativos foi selecionada uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} , uma vez que seria um compromisso entre sensibilidade e frequência analítica.

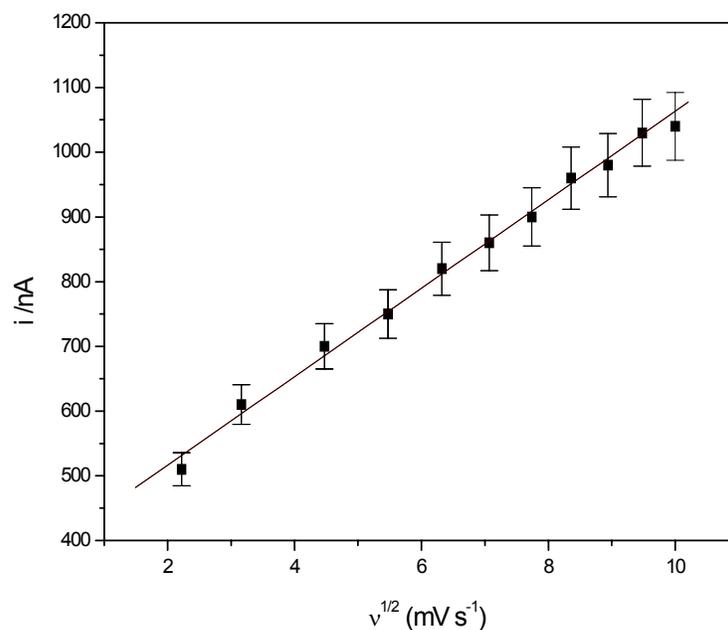


Figura III.8. Estudo da influência da velocidade de varredura. $50,0 \mu\text{g L}^{-1}$ As(III); Cu(II) $1,6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; HCl $2,0 \text{ mol L}^{-1}$; DPCSV, ΔE : -50 mV ; E_{dep} : $-0,50 \text{ V}$; t_{dep} : 150 s ; t_{eq} : 10 s . Os experimentos foram realizados em triplicatas.

Potencial e tempo de deposição

Foi avaliada a influência do potencial de deposição sobre a intensidade da corrente de pico no intervalo de $-0,20$ a $-0,60 \text{ V}$ (Figura III.9). O potencial que permitiu a obtenção de uma maior intensidade de pico, ou seja, maior pré-concentração da espécie eletroativa foi $-0,50 \text{ V}$. Potenciais de deposição mais negativos que $-0,50 \text{ V}$ levam a um decréscimo na corrente de pico em $-0,70 \text{ V}$, indicando uma menor deposição do composto eletroativo e/ou formação de espécies não eletroativas. Para potenciais mais anódicos que $-0,50 \text{ V}$, observa-

se, igualmente, um decréscimo na corrente de pico, indicando que as espécies Cu(II) e As(III) precisam ser reduzidas na etapa de deposição. A redução de As(III) inicia-se somente em potenciais mais negativos que $-0,30$ V (Figura III.3a).

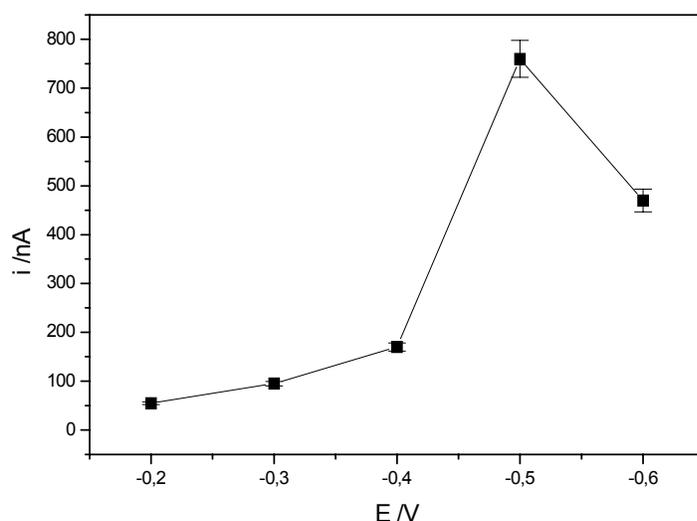


Figura III.9. Influência do potencial de deposição sobre a intensidade da corrente de pico do As em $-0,70$ V. HCl $2,0 \text{ mol L}^{-1}$; Cu(II) $3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; As(III) $50,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. DPCSV, ΔE : -50 mV ; t_{dep} : 150 s ; t_{eq} : 10 s e v : 50 mV s^{-1} . Os experimentos foram realizados em triplicatas.

Uma vez estabelecido o potencial de deposição, o tempo de deposição foi avaliado em uma faixa de 30 a 360 s, para uma concentração de $50,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ As(III). Não foi observada a estabilização na corrente de pico do As no intervalo de tempo estudado, o que indica a não-saturação da superfície do eletrodo de mercúrio (Figura III.10). Porém, foi escolhido um tempo de deposição de 150 s

por se considerar que esse tempo permite um compromisso entre sensibilidade e frequência analítica.

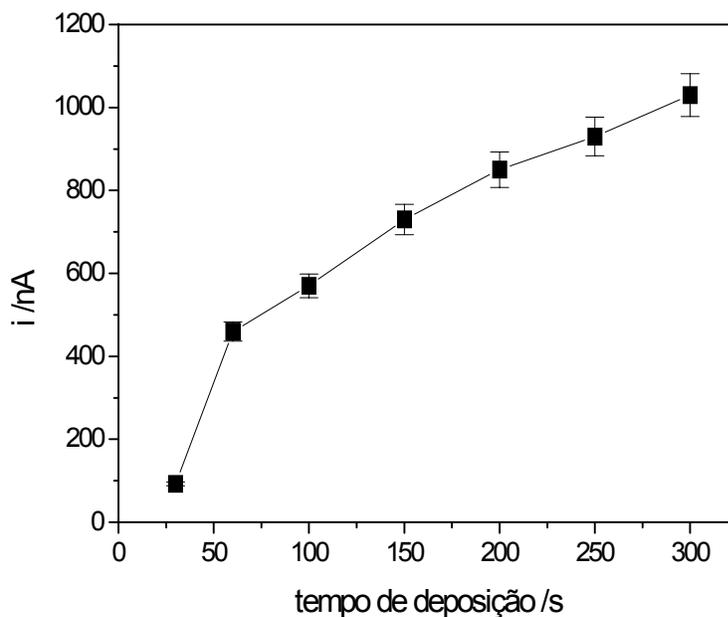
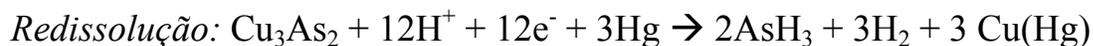
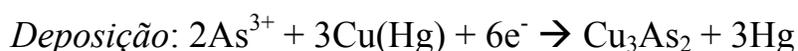


Figura III.10. Avaliação do tempo de deposição sobre a intensidade da corrente de pico. As(III) $50,0 \mu\text{g L}^{-1}$; HCl $2,0 \text{ mol L}^{-1}$; Cu(II) $3,2 \times 10^{-4}$. DPCSV, ΔE : -50 mV E_{dep} : $-0,50 \text{ V}$; t_{eq} : 10 s e v : 50 mV s^{-1} . Os experimentos foram realizados em triplicatas.

Em resumo, as condições ótimas para a determinação de As(III) encontradas são: eletrólito suporte: HCl $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ + $3,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de Cu(II), E_{dep} : $-0,50 \text{ V}$; t_{dep} : 150 s e v : 50 mV s^{-1} .

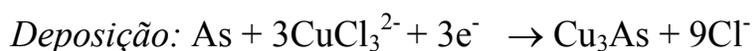
Mecanismo Eletroquímico

O mecanismo proposto por SADANA [1983], para a determinação de As(III) por CSV envolve as seguintes etapas:



O autor sugere que a pré-concentração de As(III) sobre a superfície do eletrodo, empregando HCl como eletrólito suporte, ocorre após a formação de uma amálgama entre mercúrio e cobre. O autor não avaliou a influência do cloreto no processo. Cabe ressaltar que, na etapa de redissolução o arsênio não estaria alterando seu estado de oxidação e a corrente seria decorrente da redução do Cu(II) e do H⁺, o que significaria que estaria ocorrendo evolução de hidrogênio no eletrodo de trabalho.

Um outro mecanismo para explicar o comportamento eletroquímico do arsênio na presença de cobre no HMDE foi proposto por LI & SMART [1996], e as reações apresentadas foram as seguintes:



Esse mecanismo também não esclarece o processo eletroquímico, considerando os seguintes pontos:

- Na etapa de deposição o As não poderia estar na forma elementar em solução;
- Na etapa de deposição é necessário que o mercúrio do eletrodo esteja envolvido;

Com o objetivo de se esclarecer os pontos controversos relatados acima foram realizados estudos para verificar se o cobre reage com arsênio em solução ou se a reação ocorre na superfície do eletrodo de mercúrio. Para tanto, foram realizados três estudos:

- (i) Eletrodeposição (em $-0,1\text{V}$) de cobre a partir de uma solução de Cu(II) em $\text{HCl } 2,0 \text{ mol L}^{-1}$, troca de cela e deposição subsequente de arsênio a partir de uma solução de As(III) em meio de $\text{HCl } 2,0 \text{ mol L}^{-1}$. Redissolução catódica mediante varredura de potencial de $-0,10$ a $-1,0 \text{ V}$ (Figura III.11. A).
- (ii) Deposição de arsênio a partir de uma solução de As(III) em $\text{HCl } 2,0 \text{ mol L}^{-1}$, troca de eletrólito contendo Cu(II) em $\text{HCl } 2,0 \text{ mol L}^{-1}$ e redissolução catódica mediante varredura de potencial de $-0,30$ a $-1,0 \text{ V}$ (Figura III.11. B).
- (iii) Deposição simultânea de cobre e arsênio a partir de uma solução contendo As(III) e Cu(II) em $\text{HCl } 2,0 \text{ mol L}^{-1}$ e redissolução catódica mediante varredura de potencial de $-0,30$ a $-1,0 \text{ V}$ (Figura III.11. C).

Tendo em vista que não seria possível, com o equipamento utilizado, realizar a análise usando troca de solução com o HMDE, foi empregado um eletrodo de prata recoberto com um filme fino de mercúrio (vide item III.2.3.6, pág.33).

Quando o cobre foi depositado sobre a superfície do mercúrio e, em seguida, esse mesmo eletrodo foi imerso em uma nova solução de eletrólito contendo $\text{HCl } 2,0 \text{ mol L}^{-1}$ e As(III) , após 150 s de deposição em $-0,50 \text{ V}$, não foi observado o pico em $-0,70 \text{ V}$ no voltamograma. Da mesma forma, quando As(III) foi primeiramente depositado na superfície do filme de mercúrio do eletrodo ($t_{\text{dep}}: 150 \text{ s}$; $E_{\text{dep}}: -0,50 \text{ V}$), e o eletrodo introduzido no eletrólito

contendo Cu(II), também não foi observada a formação do pico referente à redissolução do As no voltamograma (Figura III.11). No entanto, quando, tanto o As(III) como o Cu(II) se encontram no eletrólito suporte e são depositados concomitantemente, o pico catódico em -0,70 V foi registrado.

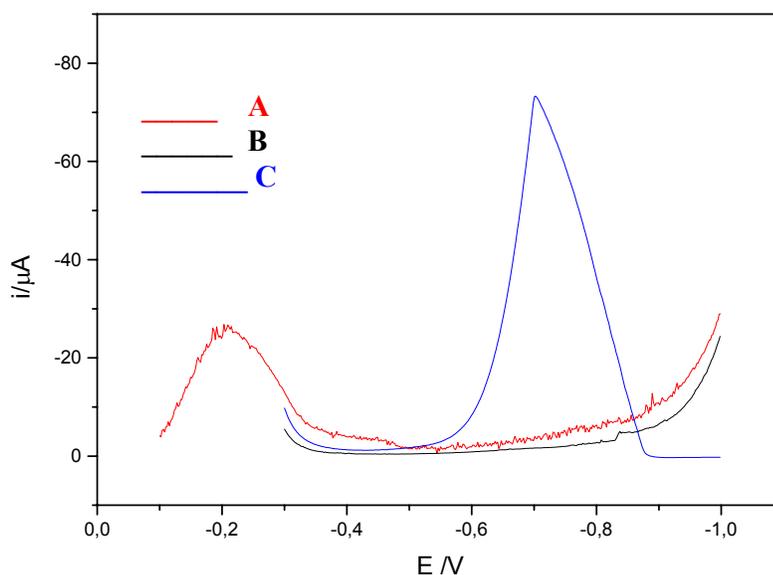


Figura III.11. Avaliação da interação entre Cu-As-Hg. Eletrólito HCl 2,0 mol L⁻¹, Cu(II) 3,2x 10⁻⁴ mol L⁻¹, As(III) 500 μg L⁻¹. A- deposição do Cu(II) anterior à deposição do As(III); B- deposição do As(III) anterior à deposição do Cu(II) e C- deposição simultânea de Cu(II) e As(III). DPCSV, ΔE : -50 mV E_{dep} : -0,50 V; t_{dep} : 150 s; t_{eq} : 10 s e v : 50 mV s⁻¹.

Os resultados observados indicam que:

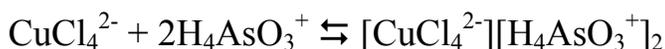
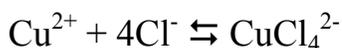
- Tanto o Cu(II) quanto o As(III) necessitam estar na solução para sofrer a reação química antes da etapa de deposição;

- b) No meio de ácido clorídrico o Cu(II) forma vários complexos com o cloreto;

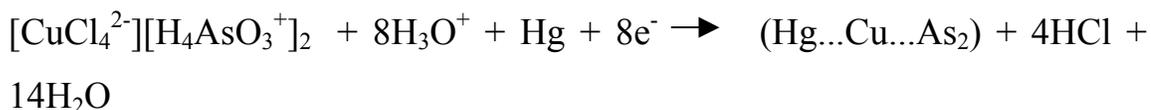
Segundo GREENWOOD & EARNSHAW, 1997 o As(III) em meio de ácido clorídrico estará na forma H_3AsO_3 ou H_4AsO_3^+ .

Portanto todos os resultados obtidos permitem sugerir o que segue:

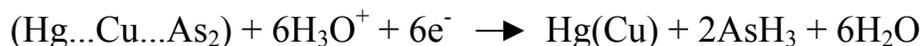
(i) *Reações químicas em solução*



(ii) *Reação eletroquímica (etapa deposição)*



(iii) *Reação eletroquímica (redissolução)*



Considerando que nas condições experimentais espécies como CuCl_4^{2-} estão presentes na solução, é possível considerar a formação de um par iônico entre CuCl_4^{2-} e H_4AsO_3^+ . Esta reação poderia explicar a necessidade dos íons cloreto e Cu(II) em solução. Na etapa de deposição (-0,50 V), esse par iônico poderia ser reduzido sobre a superfície do mercúrio, onde um composto intermetálico entre mercúrio, cobre e arsênio poderia ser formado. Após a acumulação das espécies na superfície do eletrodo, com varredura catódica entre -0,3 V e -1,0 V, o arsênio seria reduzido a arsina (AsH_3) e o cobre permaneceria

no eletrodo como Hg(Cu). A oxidação do cobre ocorre somente em potenciais mais positivos.

A partir da voltametria cíclica e de onda quadrada foi verificado que o processo eletroquímico é irreversível e difusional.

Determinação de As(V)

Enquanto o As(III) pode ser pré-concentrado na superfície do mercúrio, na presença de Cu(II), o As(V) não é eletroativo. Em geral, recorre-se ao procedimento de redução do As(V) para As(III), seguida da determinação desta última espécie. Porém, em muitos casos a etapa de redução não é uma tarefa simples, oferecendo alguns inconvenientes de acordo com o agente redutor utilizado, como é o caso da necessidade de aquecimento podendo ocasionar perdas por volatilidade, afetando a precisão do método [BARRA *et. al.*, 2000]. Neste trabalho alguns agentes redutores, tais como iodeto de potássio, acetil L-cisteína e D-manitol, foram avaliados para a redução de As(V) a As(III). Com a L-cisteína e D-manitol baixos níveis de recuperação foram obtidos e com o iodeto o tempo de análise era prolongado. Os melhores resultados foram obtidos com a utilização de tiosulfato de sódio.

No intuito de otimizar as condições de redução foram avaliados a concentração de tiosulfato e o tempo de reação. Foi verificado que o agente redutor não apresenta interferência no voltamograma.

Avaliando-se a corrente de pico em $-0,70$ V em função da concentração de tiosulfato, foi obtida a curva apresentada na Figura III.12, na qual observa-se que a eficiência da redução é dependente da concentração do agente redutor em

solução. Foi verificado que para uma solução de As(V) de $50,0 \mu\text{g L}^{-1}$ e um tempo de reação de 300 s, uma concentração de tiosulfato igual a que $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ leva a uma redução quantitativa do As(V) para As(III).

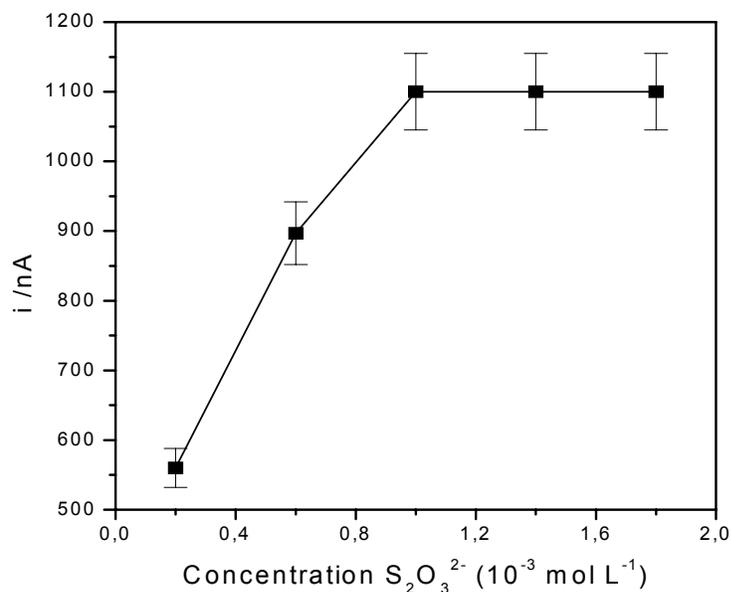


Figura III.12. Avaliação da concentração de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. HCl $2,0 \text{ mol L}^{-1}$; Cu(II) $3,2 \times 10^{-4} \text{ L}^{-1}$; As(V) $50,0 \mu\text{g L}^{-1}$. DPCSV, ΔE : -50 mV ; t_{dep} : 150 s ; E_{dep} : $-0,50 \text{ V}$; t_{eq} : 10 s ; t_{red} : 300 s e v : 50 mV s^{-1} . Os experimentos foram realizados em triplicatas.

A partir desse resultado procedeu-se à avaliação do tempo de redução, variando-se o mesmo no intervalo de 60 a 300 s. Observando-se a Figura III.13, constatou-se que um tempo de 180 s é suficiente para promover a reação química, com recuperação do As .

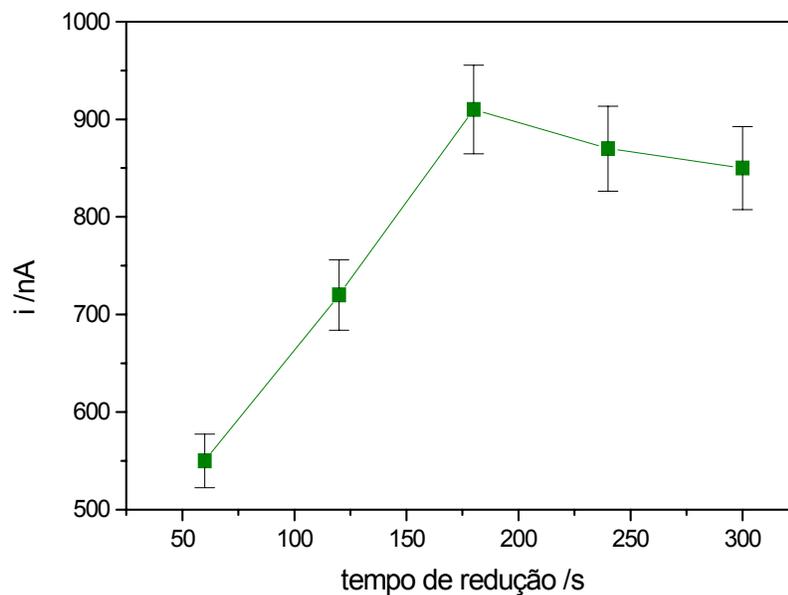


Figura III.13. Avaliação do tempo de redução do As(V) a As(III). HCl 2,0 mol L⁻¹; Cu(II) 3,2x 10⁻⁴ mol L⁻¹; S₂O₃²⁻ 1 10⁻³ mol L⁻¹; As(V): 30 µg L⁻¹; DPCSV, ΔE: -50 mV; t_{dep}: 150 s; E_{dep}: -0,50 V; t_{eq}: 10 s; v: 50 mV s⁻¹. Os experimentos foram realizados em triplicatas.

Uma vez otimizadas as condições experimentais para a determinação de As(III) e redução do As(V), curvas analíticas foram construídas, variando-se a concentração de As(III) e As(V) entre 5,0 e 80,0 µg L⁻¹ e os sinais analíticos obtidos estão apresentados nas Figuras III.14 a e b.

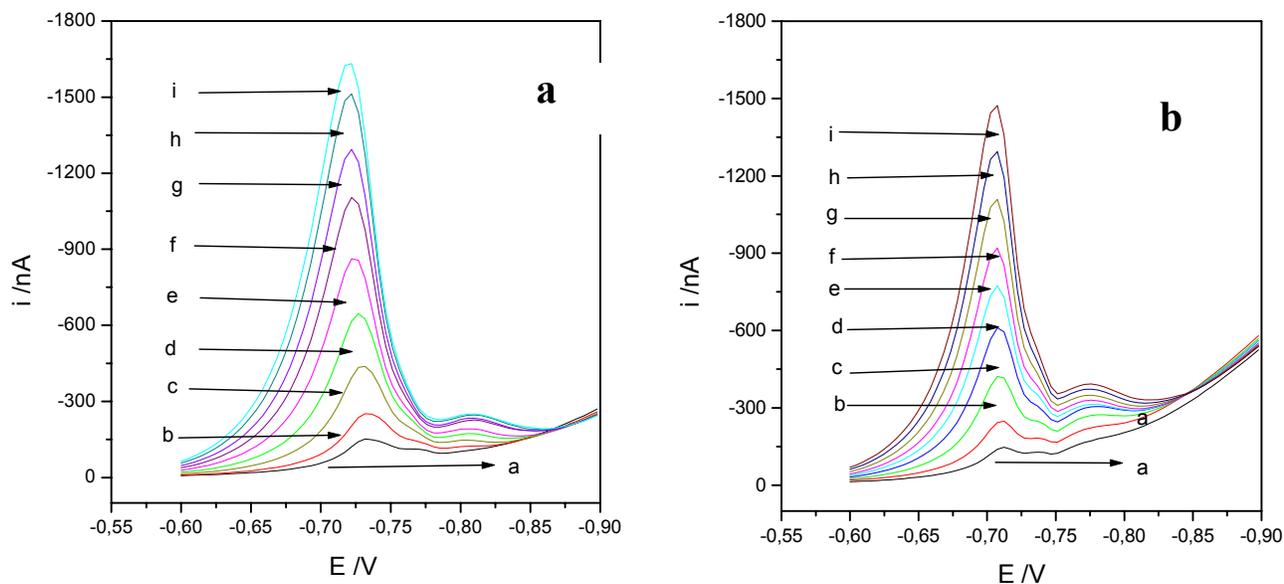


Figure III.14. Voltamogramas. **(a)** As (III) e **(b)** As(V). Eletrólito suporte: HCl $2,0 \text{ mol L}^{-1}$; Cu(II) $3,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. DPCSV, ΔE : -50 mV ; E_{dep} : $-0,50 \text{ V}$; t_{dep} : 150 s ; t_r : 180 s ; t_{eq} : 10 s e v : 50 mV s^{-1} ; a-i = $5,0$ a $80,0 \mu\text{g L}^{-1}$ As.

Como pode ser observado nos voltamogramas obtidos para as concentrações de $5,0$ a $80,0 \mu\text{g L}^{-1}$, as respostas para As(V) após redução com tiosulfato são semelhantes às de As(III). Isso comprova que o tiosulfato possui as características necessárias como agente redutor quanto à eficiência e seletividade.

Validação do método

Neste trabalho, os parâmetros de validação do método avaliados foram: faixa linear, linearidade, sensibilidade, precisão intra- e inter-ensaios, seletividade, limites de detecção e determinação e exatidão.

Faixa linear, linearidade e sensibilidade

Para o método estudado foi estabelecida uma faixa linear de trabalho entre 2,0 e 80,0 $\mu\text{g L}^{-1}$. A linearidade obtida, tanto para As(III) quanto para As(V), foi de 0,999 e a sensibilidade obtida, expressa pelo coeficiente angular da curva analítica mais ou menos a estimativa do desvio padrão absoluto, foi de $(2.7 \pm 0.3) 10^{-8} \text{ nA } \mu\text{g}^{-1} \text{ L}$ e $(2.3 \pm 0.2) 10^{-8} \text{ nA } \mu\text{g}^{-1} \text{ L}$ para As(III) e As(V), respectivamente.

Precisão – repetibilidade intra-ensaios e inter-ensaios

Neste trabalho a precisão intra-ensaio (replicatas em um mesmo dia) foi avaliada, empregando solução padrão de As(III) e As(V) na concentração de 50,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ (ponto central da curva analítica). A estimativa do desvio padrão, tanto para o As(III) (n=10) como para o As(V) (n=8), foi menor do que 3%.

A precisão inter-ensaio foi avaliada em 5 dias diferentes para o mesmo nível de concentração avaliado para a precisão intra-ensaio e a estimativa de desvio padrão foi $\leq 8\%$.

Limite de detecção (LOD) e limite de quantificação (LOQ)

Os limites de detecção e quantificação do método foram estabelecidos através das seguintes equações: $LOD = 3 s_{y/x} m^{-1}$ e $LOQ = 10 s_{y/x} m^{-1}$, onde $s_{y/x}$: estimativa do desvio padrão da curva e m : coeficiente angular da curva analítica [MILLER & MILLER, 1993]. O LOD é derivado da menor quantidade mensurável que pode ser detectada com razoável certeza para um dado procedimento analítico. O LOQ é considerado como o limite mais baixo para medições quantitativas precisas de um analito. A aplicação de procedimentos estatísticos em uma curva analítica fornece uma expressão para o cálculo de LOD e LOQ em função da concentração do analito. Os valores obtidos de LOD e LOQ foram, respectivamente, $0,50 \mu\text{g L}^{-1}$ e $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$ para As(III) e As(V), calculados a partir das curvas analíticas.

Estudo de Interferentes

Para se avaliar a seletividade do método foram selecionados alguns íons metálicos que poderiam causar interferências e poderiam estar presentes nas amostras de águas coletadas tais como: cádmio, chumbo, estanho, manganês, zinco e antimônio. Para esse estudo as concentrações dos possíveis interferentes foram variadas entre 500 e $2000 \mu\text{g L}^{-1}$ e a concentração do analito foi fixada em $50 \mu\text{g L}^{-1}$. Foi considerado efeito significativo quando a corrente de pico em $-0,70 \text{ V}$ sofresse variação maior do que 8% da corrente inicial. Para concentrações de até $2000 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd, Pb, Zn e Mn nenhuma interferência significativa foi detectada. O mesmo não ocorre com a presença de Sb, que a

uma concentração de $500 \mu\text{g L}^{-1}$ provoca uma diminuição na corrente de pico do arsênio da ordem de 30 % (Figura III.15).

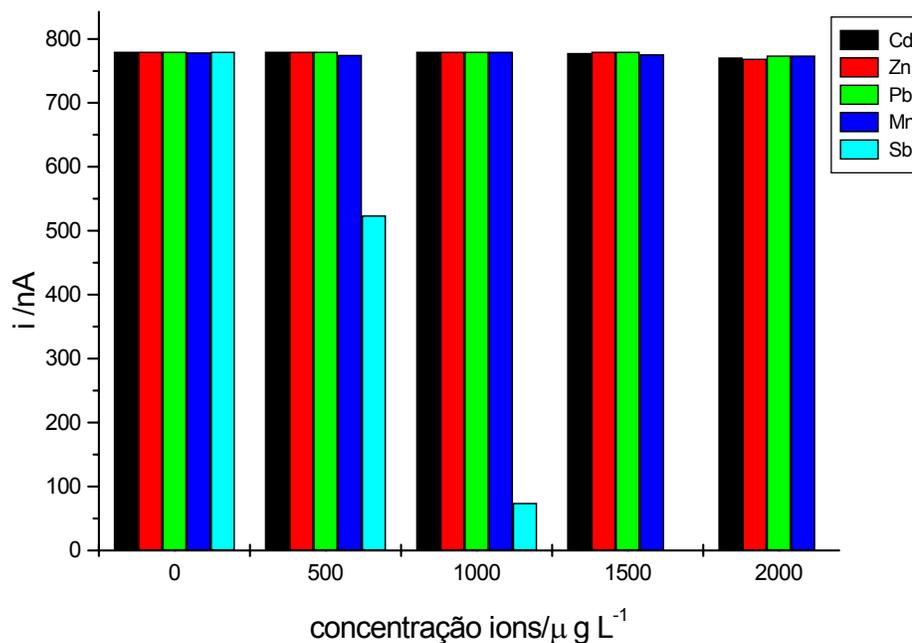


Figura III.15. Efeito da adição de interferentes sobre a corrente de pico em $-0,70 \text{ V}$. $\text{As(III)} 50,0 \mu\text{g L}^{-1}$, eletrólito suporte, $\text{HCl } 2,0 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{Cu(II)} 3,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. DPCSV, $\Delta E: -50 \text{ mV}$; $E_{\text{dep}}: -0,50 \text{ V}$; $t_{\text{dep}}: 150 \text{ s}$; $t_{\text{eq}}: 10 \text{ s}$ e $v: 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Exatidão

A exatidão do método proposto foi avaliada analisando-se um material de referência certificada (água, NIST 1640), contendo concentração de $26,7 \pm 0,4 \mu\text{g L}^{-1} \text{As}_{\text{tot}}$. A concentração recuperada de As_{tot} foi $21 \pm 2 \mu\text{g L}^{-1}$ ($n=3$). Segundo HORWITZ, 1982, para esse nível de concentração, e, levando em consideração a

natureza das medidas (interlaboratorial), uma variação de até 32% é estatisticamente provável. Portanto, a variação de 21% encontrada entre o valor certificado e o valor experimental é aceitável e comprova a exatidão do método voltamétrico proposto. Neste estudo comprova-se também a seletividade do método, tendo em vista a presença de um número elevado de outros elementos em uma ampla faixa de concentração no material de referência analisado (Tabela III.2).

Tabela III.2. Composição do material de referência.

Elemento	$\mu\text{g L}^{-1}$	Elemento	$\mu\text{g L}^{-1}$
<i>Alumínio</i>	$52,0 \pm 2,0$	<i>Ferro</i>	$34,3 \pm 2,0$
<i>Antimônio</i>	$13,8 \pm 0,4$	<i>Chumbo</i>	$28,0 \pm 0,1$
<i>Arsênio</i>	$26,7 \pm 0,4$	<i>Manganês</i>	$121,5 \pm 1,0$
<i>Bário</i>	$148,0 \pm 2,0$	<i>Molibdênio</i>	$46,7 \pm 0,3$
<i>Berílio</i>	$34,9 \pm 0,4$	<i>Selênio</i>	$22,0 \pm 0,5$
<i>Boro</i>	$301,1 \pm 6,0$	<i>Prata</i>	$7,6 \pm 0,2$
<i>Cádmio</i>	$22,8 \pm 1,0$	<i>Estrôncio</i>	$124,2 \pm 1,0$
<i>Cromo</i>	$38,6 \pm 2,0$	<i>Vanádio</i>	$13,0 \pm 0,4$

Através dos estudos de interferentes realizados pode-se observar quanto a presença de Sb e Se, que estes podem ter interferido na recuperação do As adicionado a amostra, neste trabalho.

Pelos parâmetros de validação avaliados, verifica-se que o método proposto apresenta sensibilidade, seletividade e precisão adequadas para ser empregado na especiação de arsênio em águas nas concentrações requeridas.

III.3.1 Análise de amostras ambientais

O método validado foi aplicado para especiação de As inorgânico em dezesseis amostras de águas coletadas, sendo amostrados dez pontos em outubro/2004 e seis em março/2005 nas cidades de Ouro Preto e Mariana, localizadas no Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais. Esta região é naturalmente rica em minerais de As, associados principalmente a depósitos auríferos, e concentrações de As acima de $2200 \mu\text{g L}^{-1}$ já foram encontradas em águas subterrâneas, em parte devido à grande atividade de mineração realizada por mais três séculos [MATSCHULLAT *et al.*, 2000].

Algumas amostras tiveram que ser diluídas 5, 20 e 80 vezes antes da determinação, uma vez que apresentavam elevados teores de As. Essas diluições foram procedidas diretamente na cela voltamétrica. As concentrações de As nas amostras foram determinadas realizando-se o método de adição de padrão, com 5 adições de alíquotas com concentrações equivalentes a $5 \mu\text{g L}^{-1}$.

Na Figura III.16 é apresentado um voltamograma de análise de uma amostra. Verifica-se que corrente aumenta proporcionalmente com a concentração de As e que não é observada nenhuma interferência aparente à determinação da espécie de interesse.

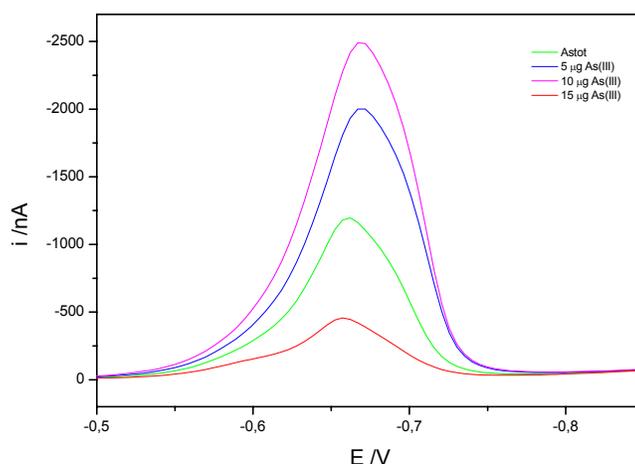


Figura III.16. Voltamogramas referente à análise de uma amostra de água pelo método de adição de padrão. HCl $2,0 \text{ mol L}^{-1}$; Cu(II) $3,15 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. DPCSV, ΔE : -50 mV ; E_{dep} : $-0,50 \text{ V}$; t_{dep} : 150 s ; t_{eq} : 10 s e v : 50 mV s^{-1} .

As concentrações de As_{tot} determinadas nas amostras de água, nesse período, variaram entre 15 e $1200 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, e constatou-se que As(III) foi encontrado somente em três amostras, em concentrações de até $15 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. Porém As(V) foi observado em todas as amostras analisadas (Tabela III.3, pag. 68). Em duas amostras coletadas em mina de ouro desativada (Mina A no lago e na parede), concentrações de As(V) maiores que $1000 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ foram determinadas. Todas as amostras analisadas apresentaram concentração total de As inorgânico acima do valor máximo permitido para água potável ($10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$).

Esses resultados são preocupantes, tendo em vista que a maioria das amostras foi coletada em pontos onde as águas são utilizadas para consumo humano e não passam por nenhum tratamento prévio (Figura III.17).



Figura III.17. Foto da bica Piedade na cidade de Ouro Preto, um dos pontos de coleta de água.

Tabela III.3. Parâmetros físico-químicos e concentrações de As(III) e As_{total} em amostras de águas coletadas em Ouro Preto e Mariana.

Amostra	Eh ^a (mV)	pH	T °C	ST ^b mg L ⁻¹	°Cond μS cm ⁻¹	OD ^d mg L ⁻¹	As(III) μg L ⁻¹ média± s*	As _{tot} μg L ⁻¹ média± s*
<i>Mina A</i> (<i>lago</i>)	146	7,7	-	143	212	8,0	< LOQ	1200 ± 50
<i>Mina A</i> (<i>parede</i>)	-	-	-	-	-	-	< LOQ	1100 ± 25
<i>Mina B</i> (<i>dentro</i>)	175	7,3	18	225	334	8,0	15 ± 1	363 ± 10
<i>Mina B</i> (<i>fora</i>)	172	7,1	19	52,7	79,9	6,0	< LOQ	268 ± 3
<i>Mina C</i>	332	6,4	20	34,0	49,0	7,0	10 ± 1	15 ± 2
<i>Mina D</i>	299	6,4	19	80,9	123	6,0	< LOQ	149 ± 4
<i>Bica A</i>	258	6,8	19	7,0	10,8	8,0	< LOQ	20 ± 2
<i>Bica B</i>	597	6,9	20	18,3	28,1	7,0	< LOQ	40 ± 2
<i>Bica C</i>	227	6,7	19	44,2	67,3	7,0	< LOQ	48 ± 2
<i>Bica D</i>	251	6,8	19	16,2	25,1	8,0	15 ± 3	20 ± 3
<i>Rio</i>	112	8,0	23	322	477	10,0	< LOQ	96 ± 2

* Valor médio (n=3). s: estimativa de desvio padrão absoluto.

LO

Q: 2 μg L⁻¹

a: potencial redox na água

b: sólidos totais

c: condutividade

d: oxigênio dissolvido

O método demonstrou ser adequado para a determinação e especiação de As inorgânico em águas de superfície e subterrânea, sem nenhum tratamento prévio, não sofrendo interferências de matriz.

As maiores concentrações de As na água foram obtidas junto a rochas sulfetadas ricas em carbonatos, como as da Mina da Passagem (Mina A). As rochas mineralizadas das minas de Ouro Preto, pobres em carbonatos apresentaram concentrações menores, e os resultados aqui dispostos estão em acordo com os encontrados por BORBA *et al.*, [2003]. A origem do As encontrado nas amostras de águas subterrâneas se deve ao processo de oxidação natural da arsenopirita e da pirita encontradas nas rochas auríferas sulfetadas. Segundo BORBA *et al.* [2003], no processo de oxidação desses sulfetos, promovido pelo intemperismo, há a formação de escorodita ($\text{Fe AsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ou de arsenato de ferro com baixa cristalinidade, e a liberação do As em solução para a água subterrânea.

Para se verificar se há influência da variação sazonal sobre a concentração de As inorgânico nas águas, um novo conjunto de amostras foi coletado em março/2005. Foram amostrados seis dos dez pontos anteriores e os resultados comparativos dos dois períodos estão expressos na Tabela III.4.

Tabela III.4. Resultados da determinação de As em dois períodos de coleta.

Amostra	*As(III)	*As(V)	*As(III)	*As(V)
	$\mu\text{g L}^{-1}\pm\text{s}$ Outubro/2004	$\mu\text{g L}^{-1}\pm\text{s}$ Outubro/2004	$\mu\text{g L}^{-1}\pm\text{s}$ Março/2005	$\mu\text{g L}^{-1}\pm\text{s}$ Março/2005
Mina A	< 2	1200 \pm 50	<2	1800 \pm 70
Mina B	< 2	268 \pm 3	<2	200 \pm 5
Mina C	10 \pm 1	5 \pm 2	<2	9 \pm 1
Mina D	< 2	149 \pm 4	<2	270 \pm 8
Bica B	< 2	40 \pm 2	<2	13 \pm 2
Bica C	< 2	48 \pm 2	<2	68 \pm 3

(*) Valor médio (n=3). s: estimativa de desvio padrão absoluto. LOQ: 2 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Aplicando-se o teste-t pareado para cada conjunto de dados, verificou-se que há diferença significativa ($p < 0,05$) entre as concentrações de As nos dois períodos de coletas, para todas as amostras. Cabe ressaltar, porém, que as concentrações de As determinadas nas amostras de água são representativas do momento da amostragem podendo sofrer alterações em seus valores, para mais ou para menos, ao longo do tempo. Através dos resultados obtidos para as duas coletas, pôde-se verificar que as concentrações de As estiveram acima do valor permitido para água potável e, atualmente, os valores encontram-se elevados mesmo para águas superficiais e subterrâneas.

III.4 CONCLUSÕES

A partir dos estudos realizados e dos resultados obtidos pôde-se concluir que:

O ácido clorídrico usado como eletrólito suporte apresentou melhor desempenho na determinação de As por voltametria de redissolução, quando comparado ao ácido sulfúrico, proporcionando maior sensibilidade nas medidas.

Embora não tenha sido possível comprovar por completo o mecanismo eletroquímico envolvido, foram obtidos resultados importantes no sentido de esclarecer o comportamento eletroquímico do arsênio no eletrodo de mercúrio, tanto na etapa de deposição, como na redissolução. Foi verificado que uma reação química, em solução, entre Cu(II), cloreto e As(III) antecede o processo eletroquímico na etapa de deposição. O processo é próton dependente e o produto provável da reação eletroquímica na etapa de redissolução (varredura catódica) é a arsina. Ainda, o cloreto participa do processo químico/eletroquímico e o cobre e o arsênio são depositados simultaneamente no mercúrio.

O tiosulfato de sódio permite uma redução quantitativa do As(V) para As(III) e não interfere na determinação voltamétrica de As(III) por DPCSV. Agentes redutores com cisteína, manitol ou iodeto não se mostraram adequados, uma vez que não levavam a uma redução quantitativa e/ou requeriam tempo prolongado para a redução.

O método proposto apresenta a vantagem de empregar concentrações menores de Cu(II) do que outros recomendados na literatura quando se emprega o tiosulfato como redutor, sem no entanto, comprometer a performance do método para o objetivo a que se propõe.

O método proposto apresentou repetibilidade, sensibilidade e limite de quantificação adequados para a determinação de As nas amostras de águas de superfície e subterrânea. Possibilitando ainda, a diferenciação entre as espécies As(III) e As(V);

As amostras analisadas, coletadas em rio, bicas e minas das cidades de Ouro Preto e Mariana, apresentaram concentrações de As_{tot} acima do permitido para águas potáveis, constituindo um provável risco a população, que se utiliza dessas águas muitas vezes sem tratamento prévio.

As concentrações de As podem sofrer variações em seu teor, para mais ou para menos, em diferentes períodos.

CAPÍTULO IV

REMOÇÃO DE ARSÊNIO INORGÂNICO DE ÁGUAS EMPREGANDO *SORAS* E FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

"Só sabemos com exatidão quando sabemos pouco; à medida que vamos adquirindo conhecimentos, instala-se a dúvida."

Johann Wolfgang von Goethe

IV.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Conforme pode ser observado no mapa (Figura IV.1), em vários países, as águas utilizadas para consumo por várias populações está contaminada por arsênio [CARRILLO-CHAVEZ *et al.*, 2000; MUKHERJEE *et al.*, 2003; RAHMAN *et al.*, 2003; YU *et al.*, 2003; ZHANG *et al.*, 2002].

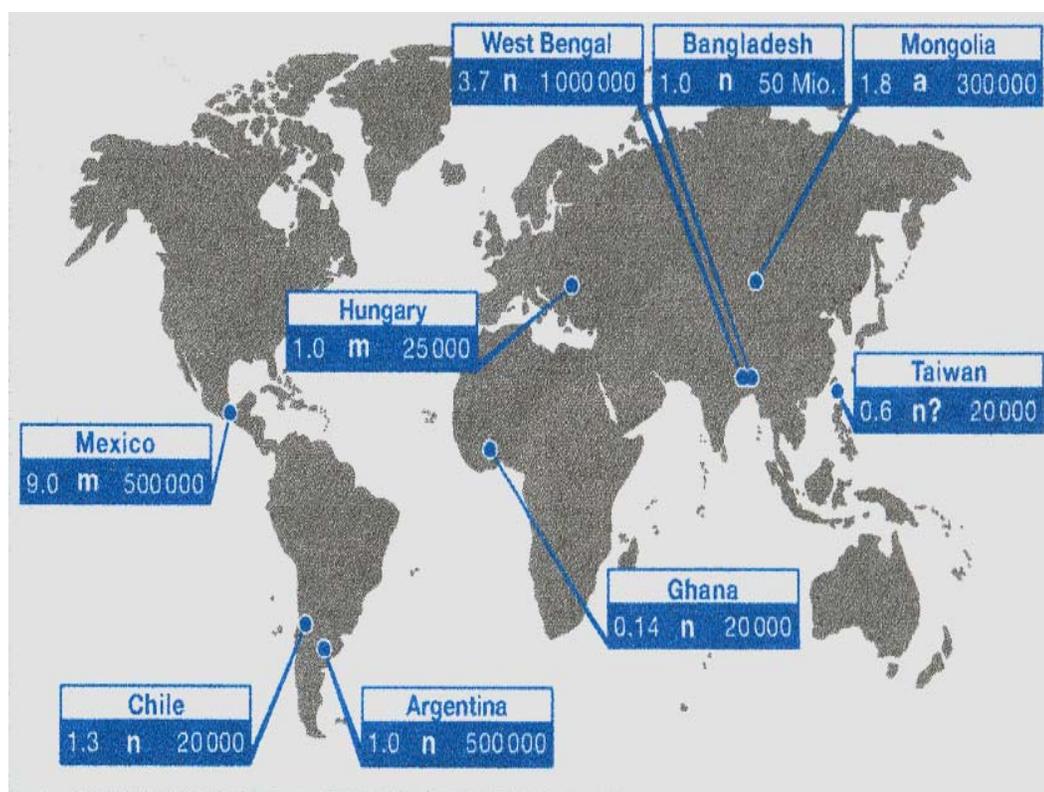


Figura IV.1. Mapa de alguns países que apresentam elevadas concentrações de arsênio em água. Fonte: HUG *et al.* 2001. Números da coluna esquerda: concentração de As em mg L⁻¹; a: fontes antrópicas, n: fontes naturais, m: arsênio provenientes de atividades de mineração; números da coluna direita: população que consome água contaminada.

Em Bangladesh, cerca de 90% da população atualmente se abastecem com águas subterrâneas, em muitos casos, sem nenhum tratamento prévio. Ocorre que o substrato subterrâneo daquele país é rico em As. Essa exposição a compostos de As têm ocasionado um grande número de casos de intoxicação na população [HUG *et al.*, 2001].

Na região oeste de Bengal, Índia, concentrações de arsênio acima de 50,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ têm sido comumente encontradas nas águas subterrâneas, as quais abastecem milhões de pessoas [BHATTACHARYYA *et al.*, 2003].

A presença de As em águas de consumo humano em países da América Latina tem ocasionado diversas enfermidades em zonas rurais da Argentina, México e Chile, onde concentrações acima de 1 mg L^{-1} de As têm sido detectadas [CARRILLO-CHAVEZ *et al.*, 2000; RAHMAN *et al.*, 2003; YU *et al.*, 2003; ZHANG *et al.*, 2002].

Como já foi citado no capítulo I, desta tese, as fontes de contaminação de águas por As, no Brasil, são pontuais e estão localizadas em áreas de mineração no Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais. No Quadrilátero Ferrífero (QF), o abastecimento público de água é feito principalmente com a captação de águas superficiais. Entretanto, em alguns locais, há a utilização de água subterrânea, proveniente de nascentes ou mesmo de minas abandonadas, para o abastecimento humano [BORBA *et al.*, 2004]. As principais fontes naturais de As no QF estão relacionadas às rochas que hospedam depósitos auríferos sulfetados. As fontes antrópicas de As são as pilhas de rejeitos, solos e sedimentos contaminados.

Em alguns países, métodos para a remoção do arsênio da água têm sido estudados e o principal objetivo além da remoção é a obtenção de processos com baixo custo para implantação.

Vários são os tipos de processos utilizados para estudos da remoção do As de águas (precipitação, membranas de troca, osmose reversa, troca de íons e eletrodialise reversa [EPA, 2001]). Neste trabalho, enfoca-se os chamados processos oxidativos avançados (POA) com algumas de suas aplicações e o caso específico da remoção do As, partindo da oxidação do As(III), que é mais tóxico que a sua forma oxidada (As(V)).

IV.1.1 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA)

Pesquisas na área de oxidação química têm conduzido à obtenção de bons resultados em tratamento de águas residuárias utilizando os processos oxidativos avançados. Estes processos têm como característica a geração, principalmente, de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), que são espécies altamente oxidantes ($E^\circ = 2,8 \text{ V}$), em quantidade suficiente para mineralizar matéria orgânica a dióxido de carbono, água e íons inorgânicos, por meio de abstração de hidrogênio ou por adição, dependendo da natureza do contaminante [LIN & LO, 1997].

Os radicais hidroxila têm vida curta (da ordem de nanosegundos), e podem ser obtidos a partir de oxidantes fortes, como peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e ozônio (O_3), combinados ou não com radiação ultravioleta.

Os processos oxidativos avançados podem ser classificados em homogêneos ou heterogêneos:

Homogêneos – Formação de sistema de uma única fase.

Heterogêneos – Formação de sistema de mais de uma fase. Geralmente são processos que possuem catalisadores na forma sólida.

Nos sistemas homogêneos geralmente utilizam-se processos de oxidação aliados à fotólise direta com ultravioleta (UV), visto que as reações de radicais hidroxila em alguns casos são lentas, podendo ser auxiliadas pela fotólise, e, por outro lado, a fotólise direta atuando sozinha, em comparação com processos envolvendo geração de radicais hidroxila, tem, geralmente, uma eficiência mais baixa. Desta forma, obtém-se uma melhor eficiência com os dois processos atuando de forma conjunta, como por exemplo: H_2O_2/UV , O_3/UV e $H_2O_2/O_3/UV$.

Nos processos com sistema heterogêneo geralmente há a presença de um catalisador, normalmente na forma sólida, formando um sistema polifásico. Estes catalisadores, ativados na maioria das vezes através de irradiação de fótons ($h\nu$), aumentam a velocidade da reação, atingindo-se o equilíbrio químico mais rapidamente. Esse tipo de reação, envolvendo ativação do catalisador por irradiação de fótons, é denominado fotocatalise. Os principais POA estão apresentados na tabela IV.1.

Tabela IV.1. Principais processos oxidativos avançados

O_3/H_2O_2	Ozônio combinado a peróxido de hidrogênio
H_2O_2/UV	Peróxido de hidrogênio combinado a radiação ultravioleta
O_3/UV	Ozônio combinado a radiação ultravioleta
$O_3/H_2O_2/UV$	Ozônio, peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta combinados
H_2O_2/Fe^{2+}	Reagente de Fenton - Peróxido de hidrogênio com íon ferroso
UV/Fenton	Foto-Fenton - Reagente de Fenton combinado à radiação ultravioleta
UV/ TiO_2	Radiação ultravioleta e fotocatalisador de dióxido de titânio

IV.1.1.1 OZÔNIO

O ozônio é um poderoso agente oxidante e é utilizado na degradação de compostos orgânicos. O ozônio pode reagir por meio de dois mecanismos: reação direta (eletrofílica ou por cicloadição) e reação indireta, por meio de radical livre hidroxila ($\bullet\text{OH}$) formado pela decomposição do ozônio [MASTEN & DAVIES, 1994], conforme mostram as equações IV.1 e IV.2:



A reação indireta é bem mais eficiente, tendo em vista que o potencial de oxidação do radical hidroxila é mais elevado que o do ozônio molecular, podendo assim promover uma oxidação mais enérgica. Além disso, as reações com ozônio tendem a serem seletivas (ataques a centro nucleofílicos), enquanto que os radicais hidroxila, como a maioria das reações radicalares, não reagem seletivamente [STOCKINGER *et al.*, 1995]. Assim sendo, o emprego do ozônio por via indireta é muito mais versátil, sendo esta a tendência apresentada na literatura recente [BELTRAN-HEREDIA *et al.*, 2001a, FREIRE *et al.*, 2001b, TRAPIDO *et al.*; 2001].

Na presença de radiação ultravioleta (UV) o ozônio também pode formar radicais hidroxila, equações IV.3 e IV.4:





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].

IV.1.1.2 REAGENTE DE FENTON

Uma outra maneira de se produzir radicais hidroxila é a partir de uma mistura de peróxido de hidrogênio com sais de ferro [ENGWALL *et al.*, 1999; HUSTON & PIGNATELLO, 1999; GOZMEN *et al.*, 2003; CHAMARRO *et al.*, 2001]. Essa mistura é conhecida como “Reagente de Fenton”, por ter sido Fenton quem observou esta reação pela primeira vez.



Tem sido observado que o poder oxidante da reação de Fenton é fortemente aumentado quando utilizado em combinação com irradiação ultravioleta (UV) ou UV/visível, chamada de foto-Fenton [Lu *et al.*, 1994]. Este aumento da eficiência é atribuído principalmente à: 1) fotorredução de íons Fe(III) formando íons Fe(II) que reagem com H_2O_2 ; 2) aumento da decomposição de H_2O_2 pela absorção da luz UV e 3) fotólise de complexos orgânicos de Fe(III) gerados

durante a decomposição. Além destes fatores, a fotólise de hidróxido-complexos de Fe(III) é uma fonte adicional de $\bullet\text{OH}$ conforme a reação (Eq. IV.6):



IV.1.1.3 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

A fotocatalise heterogênea tem sua origem na década de setenta quando pesquisas em células fotoeletroquímicas começaram a ser desenvolvidas com o objetivo de produção de combustíveis a partir de materiais baratos, visando a transformação da energia solar em química. Em 1972, FUJISHIMA & HONDA descreveram a oxidação da água em suspensão de TiO_2 irradiado em uma célula fotoeletroquímica, gerando hidrogênio e oxigênio. A partir desta época, muitas pesquisas foram dedicadas ao entendimento de processos fotocatalíticos envolvendo a oxidação da água e íons inorgânicos.

A possibilidade de aplicação da fotocatalise à descontaminação foi explorada pela primeira vez em dois trabalhos de PRUDEN e OLLIS [1983], onde foi demonstrada a total mineralização de clorofórmio e tricloroetileno para íons inorgânicos durante iluminação de suspensão de TiO_2 . Desde então, a fotocatalise heterogênea vem atraindo grande interesse de diversos grupos de pesquisa de todo o mundo devido à sua potencialidade de aplicação como método de destruição de poluentes.

O princípio da fotocatalise heterogênea envolve a ativação de um semicondutor (geralmente TiO_2) por luz solar ou artificial. Um semicondutor é caracterizado por bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC) sendo a

região entre elas chamada de "bandgap". Uma representação esquemática da partícula do semiconductor é mostrada na Figura IV.2.

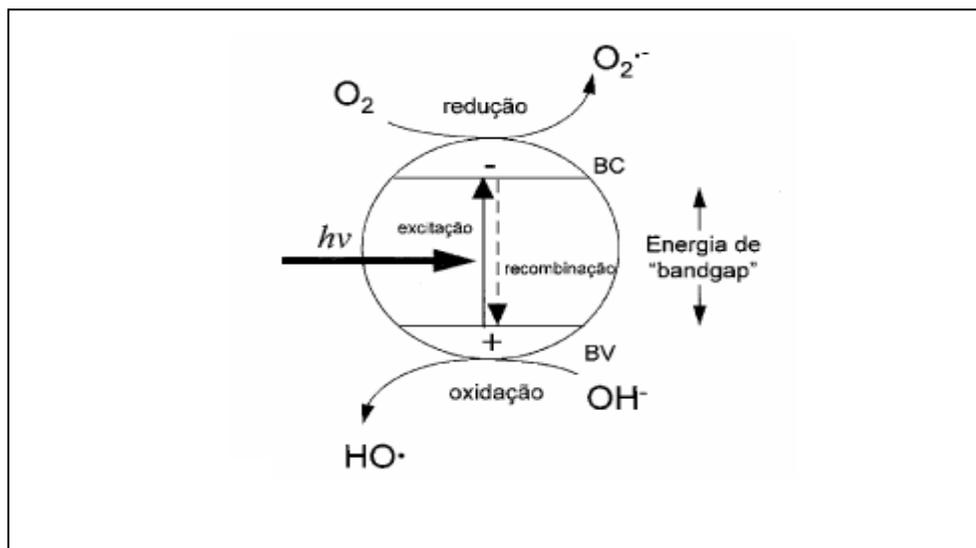


Figura IV. 2. Esquema representativo da partícula de um semiconductor, BV: banda de valência; BC: banda de condução. Fonte: NOGUEIRA & JARDIM [1997].

A absorção de fótons com energia superior à energia de "bandgap" resulta na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução com geração concomitante de uma lacuna (h^+) na banda de valência. Estas lacunas mostram potenciais bastante positivos, na faixa de +2,0 a +3,5 V medidos contra um eletrodo de calomelano saturado, dependendo do semiconductor e do pH. Este potencial é suficientemente positivo para gerar radicais $^{\bullet}OH$ a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semiconductor (eq. IV.7-IV.10), os quais podem subsequenteemente oxidar o contaminante orgânico [NOGUEIRA &

JARDIM, 1997]. A eficiência da foto-catálise depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semicondutor e o processo de recombinação do par elétron/lacuna o qual resulta na liberação de calor:



Estudos mais recentes têm demonstrado que o mecanismo de degradação não se dá exclusivamente através do radical hidroxila, mas também através de outras espécies radicalares derivadas de oxigênio ($\text{O}_2^{\cdot-}$, HO_2^\cdot , etc.) formadas pela captura de elétrons fotogerados [LU *et al.*, 1995; WONG *et al.*, 1995]:



Um dos aspectos interessantes da fotocatálise heterogênea é a possibilidade de utilização da luz solar para ativação do semicondutor. Muitos trabalhos têm demonstrado ser possível a completa degradação de contaminantes orgânicos como fenol, hidrocarbonetos clorados, clorofenóis, inseticidas, corantes e outros na presença de TiO_2 irradiado com luz solar [ALBERICI *et al.*, 1995; MATTHEWS, 1991; MATTHEWS & MCEVOY, 1992; NOGUEIRA & JARDIM, 1993, 1996].

IV.1.1.3.1 DIÓXIDO DE TITÂNIO

Muitos semicondutores como TiO_2 , CdS , ZnO , WO_3 , ZnS , Fe_2O_3 podem agir como sensibilizadores em processos de oxidação e redução mediados pela luz devido à sua estrutura eletrônica. Entretanto, a combinação de fotoatividade e fotoestabilidade não é muitas vezes satisfeita como, por exemplo, o semicondutor CdS que apesar de absorver radiação de até 510 nm sofre fotocorrosão quando irradiado, gerando Cd(II) e enxofre [WILLIAMS, 1960], inviabilizando sua utilização em processos de descontaminação. Entre os semicondutores, o TiO_2 é o mais amplamente estudado devido principalmente à sua não toxicidade, fotoestabilidade e estabilidade química em uma ampla faixa de pH.

O TiO_2 existe em três formas alotrópicas, anatase, rutilo e brookite, sendo as duas primeiras as mais comuns. A forma rutilo é inativa para a fotodegradação de compostos orgânicos sendo que a razão para tal ainda não é totalmente esclarecida. No entanto, a baixa capacidade de adsorção de O_2 em sua superfície é apontada como um dos possíveis fatores [LEWIS & ROSENBLUTH, 1989].

Entre os diferentes fabricantes, o TiO_2 fabricado pela Degussa, TiO_2 P 25 (80% anatase), é o mais comumente utilizado devido à sua alta fotoatividade quando comparado à de outras fontes. Isto se deve à sua alta área superficial, em torno de $50 \text{ m}^2/\text{g}$ e à sua complexa microestrutura cristalina resultante de seu método de preparação que, de acordo com BICKLEY *et. al.* [1991], promove melhor separação de cargas inibindo a recombinação. No entanto, apesar de o TiO_2 ser considerado o semicondutor mais fotoativo, a recombinação elétron/lacuna 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; OHTANI *et al.*, 1992; SERPONE *et al.*, 1994; WONG & MALATI, 1986]

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 absorver grande parte da radiação UV, dificultando a penetração de luz, o que não ocorre quando a matriz é água sem adição de corantes.

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, pertencentes a várias classes químicas, 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, 1996].

Além das classes de compostos orgânicos acima citados, os radicais hidroxila gerados durante irradiação de TiO_2 , são capazes também de reagir com a maioria das moléculas biológicas, resultando numa atividade bactericida. O poder bactericida do TiO_2 foi comprovado na inativação de microorganismos tais como *Lactobacillus acidophilus*, *Sacharomyces cerevisiae* e *Escherichia Coli* [IRELAND *et al.* 1993; MATSUNAGA & OKOCHI, 1995].

Os POA vêm sendo amplamente estudados na degradação de contaminantes de águas e, apesar da grande maioria ser dedicada à degradação de compostos orgânicos [EMILIO *et al.*, 2002; MICARONI *et al.*, 2002; NOGUEIRA & GUIMARÃES, 2000; OLIVEIRA *et al.*, 2001], alguns trabalhos que objetivam a mineralização de compostos inorgânicos já podem ser encontrados na literatura [ARANA *et al.*, 2002; GABERELL *et al.*, 2003; WANG *et al.*, 2003]. Dentre os POA se escolheu aplicar no desenvolvimento deste trabalho a fotocatalise

heterogênea e a remoção de arsênio por oxidação por luz solar (*SORAS*) por se tratarem de processos que utilizam a mesma fonte catalisadora da reação (raios UV), por serem relativamente simples e, finalmente, para que se possa estabelecer comparação dos níveis de remoção dos dois processos quando aplicados a amostras de água. Cabe lembrar que o *SORAS* não está classificado entre os POA, mas seu princípio se enquadra dentro desse contexto.

De acordo com publicações na literatura, As(III) pode ser oxidado a As(V) utilizando-se O_2 e/ou O_3 [KIM & NRIAGU, 2000], H_2O_2 [PETTINE, 1999], MnO_2 [TOURNASSAT *et al.*, 2002], UV/ferro [HUG, 2001; KOCAR & INSKEEP, 2003], e TiO_2 /UV [LEE *et al.*, 2002; YANG *et al.*, 1999].

Alguns trabalhos encontrados na literatura, utilizam a fotocatalise heterogênea para a oxidação do As(III) a As(V), sem promover a sua remoção das águas [JAYAWEERA *et al.*, 2003; YANG *et al.*, 1999]. Além disso, o dióxido de titânio é empregado na forma de suspensão, o que inclui uma outra etapa no processo que é separar o dióxido da água [LEE & CHOI, 2002].

IV.1.2 REMOÇÃO DE ARSÊNIO POR OXIDAÇÃO SOLAR

O processo *SORAS* consiste na remoção de arsênio de águas pela adsorção de As(V) em óxidos e hidróxidos de ferro empregando radiação UV. Foi aplicado pela primeira vez em Bangladesh [HUG, 2001] onde a presença de arsênio em águas de abastecimento é elevada ($1,0 \text{ mg L}^{-1}$) e muitas vezes é disponibilizada sem nenhum tratamento prévio.

A estratégia empregada consiste na adição de citrato para que este forme complexos com o ferro presente na água, os quais proporcionam a formação de

radicais oxidantes tais como a $\cdot\text{OH}$ e o $\text{O}_2^{\cdot-}$, os quais oxidam o As(III) a As(V). Este por sua vez é adsorvido ao hidróxido de ferro, durante o processo de irradiação. O método utilizado por HUG *et al.* (2001) apresentou níveis de remoção de 80 a 90%, o que pode ser considerado insuficiente tendo em vista que a concentração restante na água continuava acima do limite de tolerância para esse tipo de amostra. As figuras IV.3 e IV.4 apresentam o princípio e as possíveis equações envolvidas no processo *SORAS*.

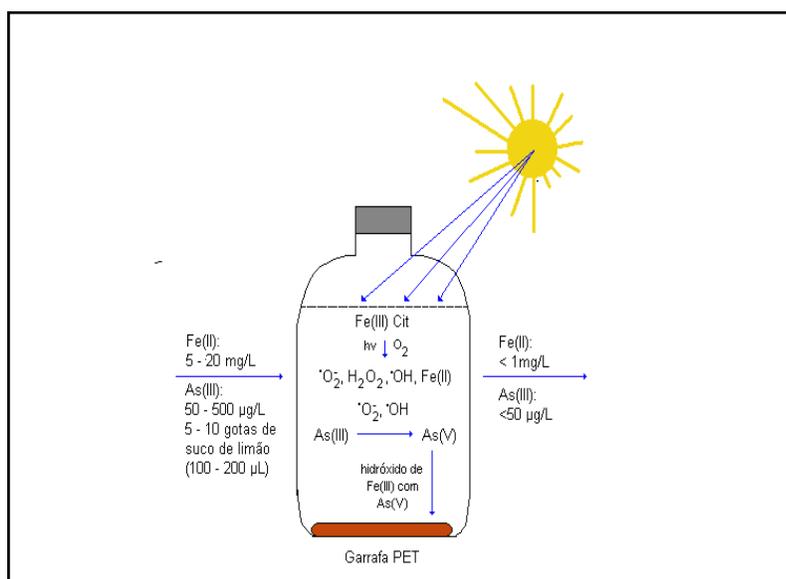


Figura IV.3. Princípio básico de *SORAS* com iluminação, formação fotoquímica de oxidantes reativos para a oxidação de As(III) a As(V) e precipitação de hidróxidos de ferro com As(V) adsorvido. Fonte: HUG *et al.* 2001.

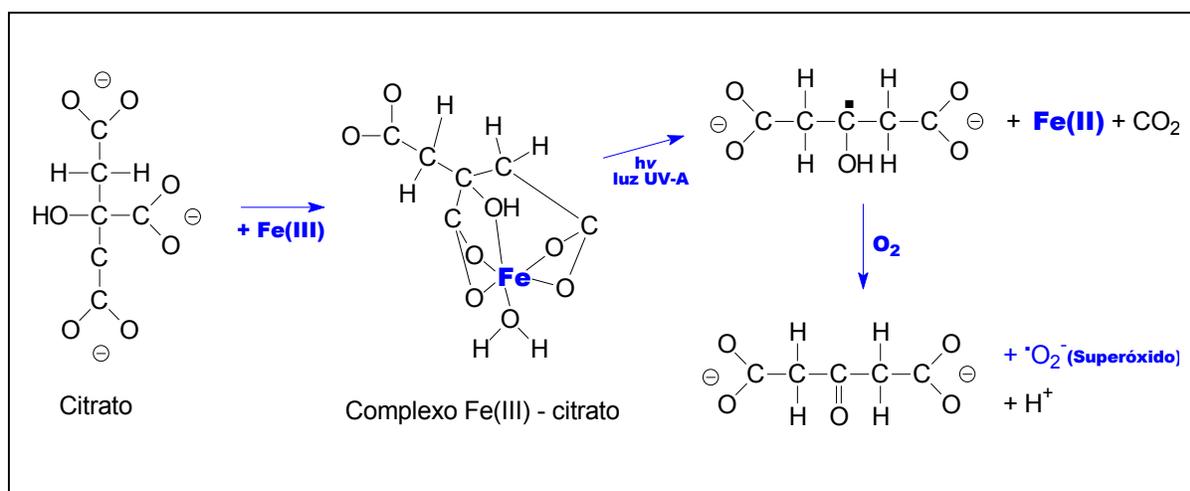


Figura IV.4. Reação de geração fotoquímica de espécies oxidantes com absorção de raios UV-A a partir de formação de complexos de ferro. Fonte: HUG *et al.* 2001.

As reações da Figura IV.4 mostram que o Fe(III) forma complexos com o citrato que, em função do pH, encontra-se desprotonado na solução. Com a exposição aos raios UV e recebimento de fótons esses complexos são quebrados e reações com o oxigênio dissolvido na água produzem radicais oxidantes como o hidroxila e o super óxido.

Conforme citado no capítulo I, a OEA criou um projeto que envolve vários países da América Latina, no estudo de processos de remoção de As presentes em águas. Esses estudos têm-se baseado principalmente no processo *SORAS*, com avaliação das características intrínsecas de cada região estudada. Nesse sentido, GARCIA *et al.* [2003], JORGE *et al.* [2003], MANSILLA *et al.* [2003] e PEREIRA *et al.* [2003], estudaram a eficiência da remoção do arsênio pós-exposição solar, aplicando diferentes condições experimentais. Os autores puderam observar que todas as variáveis do sistema são dependentes entre si, ou seja, variações na concentração de ferro, citrato, tempo, geram mudanças no

percentual de oxidação do arsenito e remoção do arsênio total. Os autores também observaram que quando se adiciona inicialmente Fe(II) às amostras, a remoção é mais eficiente que quando se adiciona diretamente Fe(III).

IV.2 PARTE EXPERIMENTAL

IV.2.1.1 Equipamentos

As determinações voltamétricas foram realizadas utilizando-se um potenciostato AUTOLAB PGSTAT30, marca Eco Chemie, acoplado a um microcomputador e gerenciado por *software* GPES, versão 4.9; *Stand* para eletrodos METROHM, modelo 663 VA; eletrodo de trabalho: eletrodo de gota pendente de mercúrio (HMDE) área 0,52 mm²; eletrodo de referência: eletrodo de Ag/AgCl, KCl 3 mol L⁻¹; eletrodo auxiliar: carbono vítreo. A técnica utilizada nas análises foi a voltametria de redissolução catódica, empregando pulso diferencial (amplitude 50 mV).

As medidas do teor de matéria orgânica foram realizadas utilizando um analisador de carbono orgânico total-TOC, marca Shimadzu, modelo 5000 A, na FEC/UNICAMP.

Para as medidas de pH foi utilizado um pH/ion *Analyser* OP-271 da marca Radelkis.

Para as medidas dos parâmetros físico-químicos foi utilizado um instrumento *Myronl Company Ultrameter*- modelo 6P.

A análise de ânions foi realizada utilizando-se um cromatógrafo iônico com detector de captura de elétrons, marca *Dionex*, modelo DX-500.

As medidas de irradiação solar foram realizadas utilizando-se um radiômetro marca *Radiometer*, com sensor de 354 nm.

IV.2.1.2 Reagentes e Soluções

Solução padrão 1000 mg L⁻¹ de As(III) preparada a partir do óxido As₂O₃, pesando-se 0,1320 g (previamente seco em estufa a 110 °C por 2 horas) e diluindo-se em uma quantidade mínima de NaOH 20 % (m/v), e acidificada com solução de HCl; solução padrão 1000 mg L⁻¹ de As(V), preparada a partir do sal arsenato de sódio; solução 4,0 mol L⁻¹ de HCl, utilizada como eletrólito de suporte a partir de convenientes diluições; solução 1,6x10⁻² mol L⁻¹ de Cu(II), preparada a partir do sal de CuSO₄; solução de tiosulfato de sódio 1,0x10⁻³ mol L⁻¹, para a redução de As(V) a As(III); solução FeSO₄ 1000 mg L⁻¹; solução de citrato de sódio anidro (C₆H₅NaO₇) 1x 10⁻³ mol L⁻¹.

IV.2.2 Remoção de arsênio por *SORAS*

O método consiste na utilização de raios UV solares para a redução dos níveis de arsênio em água. Baseia-se na oxidação fotoquímica de As(III) a As(V), seguida de precipitação e filtração do As(V) adsorvido sobre hidróxido de ferro(III).

O procedimento do experimento consistia na simulação de amostra de água contendo concentrações conhecidas de As, Fe(II) e citrato, através de adições de alíquotas de soluções padrão a um volume de água conhecido; após adição, a amostra recebia uma agitação vigorosa para que houvesse homogeneização do meio. Em seguida a mistura era exposta à luz solar por algumas horas na posição

horizontal. Depois de decorrido esse período, deixava-se o frasco em repouso na posição vertical para que houvesse a decantação do material (12 horas). Enfim filtrava-se a amostra e descartava-se o precipitado e efetuava-se as leituras de As(III) e As(V).

Os experimentos foram realizados em garrafas transparentes de PET (Polietileno tereftalato) de 300 mL, utilizando água mineral e água de torneira enriquecidas com As(III) por adição de As_2O_3 . Água mineral foi também utilizada por considerar-se que esta apresenta características próximas das águas subterrâneas, nas quais o processo foi também aplicado. Neste trabalho foi utilizada água mineral, marca Crystal, fonte Ycuara- Mogi das Cruzes (pH 7,22).

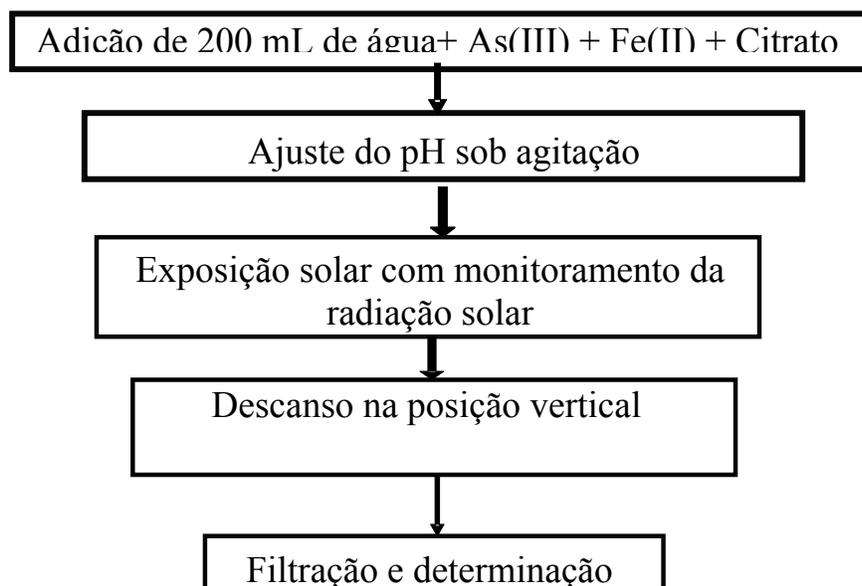


Figura IV.5. Fluxograma das etapas do processo *SORAS*.

Com o objetivo de se otimizar o processo, a influência de vários parâmetros foi estudada. Os parâmetros escolhidos para este estudo foram:

- Concentração de Fe(II) necessária para uma eficiente oxidação de A(III) As(V);
- Concentração de citrato necessária para formação de complexos com o Fe presente na água, os quais propiciam maior formação de radicais oxidantes;
- pH adequado a propiciar o desenvolvimento das reações envolvidas;
- Intensidade da radiação solar e do número de horas de exposição;
- Concentração da matéria orgânica na forma de carbono orgânico dissolvido e alguns íons interferentes tais como cloreto, sulfato, cálcio e magnésio.

IV.2.3 Remoção de arsênio por fotocatalise heterogênea

A imobilização do TiO_2 na garrafa PET foi realizada mediante a introdução de uma suspensão 10 % (m/v) de TiO_2 a pH 2,5 (HClO_4), até aproximadamente a metade de seu volume total. A aderência da solução as paredes da garrafa era realizada girando-se a mesma em torno do seu eixo e o excesso da suspensão era removido da garrafa, invertendo-se a mesma. Em seguida, a garrafa com o filme de TiO_2 era seca em estufa por 15 a 20 minutos a uma temperatura de 55 °C para promover a adesão do filme. Após resfriamento, a garrafa era lavada com água destilada para que fosse retirado o excesso de TiO_2 que não foi fixado. O procedimento subsequente para a oxidação e remoção de As da amostra é semelhante ao adotado para o processo *SORAS* e está apresentado na Figura IV.6.

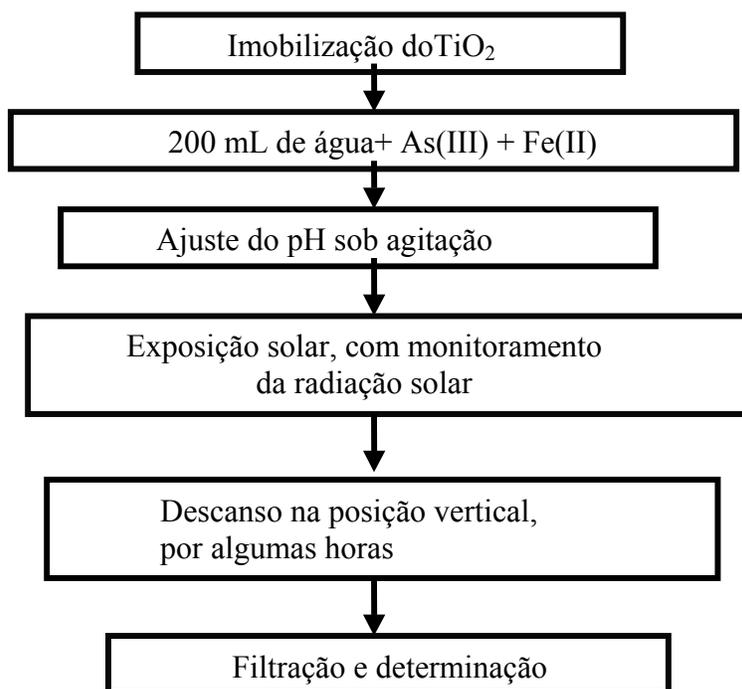


Figura IV.6. Fluxograma das etapas do processo FH.

Para otimizar o processo foram estudados os seguintes parâmetros :

- Concentração de dióxido de titânio (TiO_2);
- Concentração de Fe(II);
- pH;
- Intensidade da radiação solar;
- Tempo de exposição;
- Concentração da matéria orgânica na forma de carbono orgânico dissolvido;
- Interferentes.

IV.2.4 Aplicação dos métodos para a remoção de As de águas contaminadas por As

A aplicabilidade dos processos oxidativos propostos para remoção de As de águas contaminadas foi testada em amostras de água coletadas em algumas minas auríferas subterrâneas e nascentes e de um rio das regiões de Ouro Preto e Mariana, Quadrilátero Ferrífero-MG. As amostras foram coletadas em outubro/2004 e março/2005.

Em cada ponto foram coletados 250 mL de água, em frascos de polietileno revestidos internamente com Teflon® (marca Nalgene), para determinação da concentração e especiação de As. As amostras destinadas para análise de carbono orgânico total (TOC) foram previamente filtradas através de uma membrana de acetato de celulose de 0,45 µm (Millipore®) e armazenadas em frascos de vidro, esterilizados. As amostras foram mantidas sob refrigeração até a análise.

Para a realização dos estudos de remoção do As, foram adicionalmente coletados 2 L de água em cada ponto de coleta pré-determinado. As amostras foram armazenadas em galões de polietileno e transportadas até o laboratório sob refrigeração.

Alguns íons característicos (Cl^- , F^- , NO_2^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-}) das águas coletadas foram determinados por cromatografia iônica, no Centro de Energia Nuclear na Agricultura, CENA/USP.

IV.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.3.1 *SORAS*

Em sua publicação de 2001, HUG *et al.* demonstraram que, em águas, As(III) pode ser eficientemente oxidado a As(V), tendo como fonte catalisadora os raios ultravioleta emitidos por luz solar, em amostras contendo complexos formados entre citrato e ferro. Por sua vez o As(V) formado adsorve fortemente sobre os hidróxidos de Fe(III), onde é precipitado e, finalmente, removido da água. No referido trabalho, a concentração inicial de As adicionada foi de $500 \mu\text{g L}^{-1}$ e os níveis de remoção nas amostras não ultrapassaram os noventa por cento.

Neste trabalho, estudos envolvendo o mesmo princípio foram realizados para possibilitar a remoção de As de águas de regiões no Brasil, onde essa espécie já foi encontrada em concentrações acima de $2000 \mu\text{g L}^{-1}$ [RAWLLINS, 1997]. Partiu-se de uma concentração de $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ e os parâmetros de otimização do processo foram novamente estudados, acrescentando-se o estudo da influência da temperatura e da radiação solar.

Efeito da concentração de ferro

A presença de ferro na água da qual se pretende remover o As é muito importante, tendo em vista que o As(V) adsorve fortemente na superfície de hidróxidos de Fe(III), os quais podem ser posteriormente precipitados ou

filtrados, possibilitando uma quantitativa remoção do arsênio da água. De acordo com trabalhos publicados na literatura os locais de coleta das águas apresentam baixo teor de ferro ($\leq 0,1 \text{ mg L}^{-1}$) [BORBA *et al.*, 2004], portanto esse elemento teve que ser adicionado às amostras. Para o estudo da melhor concentração de ferro a ser adicionada à amostra, valores foram variados entre 1,0 a 9,0 mg L^{-1} . Como pode ser verificado através da Figura IV.7, a partir de uma concentração de 5 mg L^{-1} de Fe(II), os percentuais de remoção do As começam a se estabilizar. Por isso, adotou-se esse valor para os estudos posteriores. Não obstante a variação na composição química das águas de superfície e subterrânea de acordo com as diferentes regiões, a concentração de Fe(II) considerada suficiente para este processo encontrada por HUG *et al.* [2001], foi similar à deste estudo, quando trabalharam com águas em Bangladesh.

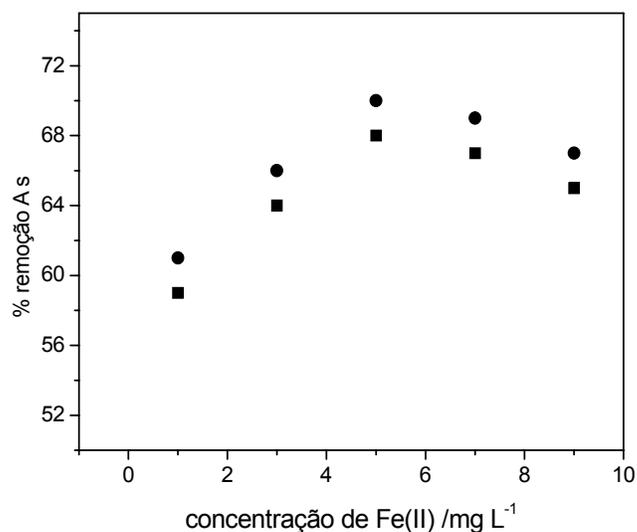


Figura IV.7. Influência da concentração de Fe(II) na oxidação e remoção do As. Concentrações estudadas: 1,0, 3,0, 5,0, 7,0 e 9,0 mg L^{-1} de Fe(II). As(III) 1,0 mg L^{-1} ; t: 5h; pH: 8,0; Citrato $50 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; $h\nu_{\text{med}}$: 1,1 mW cm^{-2} . Os experimentos foram realizados em duplicatas.

Uma diferença significativa no processo de remoção do As é observada quando se adiciona inicialmente Fe(II) ou Fe(III) às amostras. Pôde-se verificar que a adição inicial de Fe(II) é claramente mais benéfica à remoção (com relação ao tempo) que quando se adiciona diretamente Fe(III). Uma possível explicação para esse fato é que o Fe(II) reage com o oxigênio dissolvido na água formando partículas de pequeno tamanho com alta atividade superficial que podem adsorver o As(V) e ser precipitado como Fe(III) [ROBERTS *et al.*, 2001].

Efeito da concentração de citrato

Uma vez definido o teor de ferro, precisava-se estabelecer a concentração de citrato (Figura IV.8) necessária à formação de complexos ferro-citrato, com a finalidade de formação de radicais oxidantes e hidróxidos de ferro.

A adição de citrato às amostras deve-se a vários fatores importantes. Um deles é o fato de que o citrato possui atividade alta em pH neutro, isso faz com que os complexos formados com o ferro sejam fotoativos. A partir desses complexos são formados radicais oxidantes tais como $\cdot\text{OH}$ (hidroxila) e $\text{O}_2^{\cdot-}$ (superóxidos).

A Figura IV.8 demonstra ainda que, quanto maior a concentração de citrato no meio, maior será o nível de remoção. Neste trabalho, adotou-se uma concentração de $170 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de citrato, por se considerar que essa foi a concentração que mais contribuiu para a remoção do As. Ressalta-se que nestes estudos foi utilizada como fonte de citrato a substância citrato de sódio, mas para aplicação prática pode-se utilizar suco de limão como fonte de citrato [GARCIA *et al.*, 2003; HUG *et al.*, 2001].

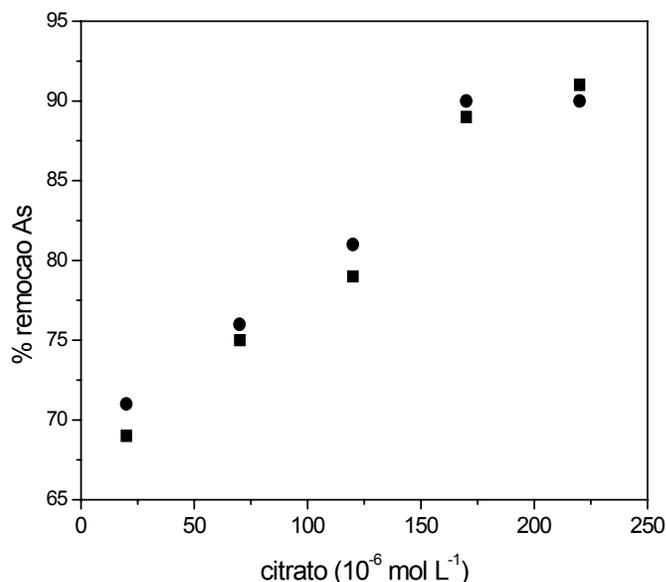


Figura IV.8. Influência da concentração de citrato na oxidação e remoção do As. Concentrações adicionadas: 20, 70, 120, 170 e 220 $\times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. As(III) 1,0 mg L^{-1} ; t: 5 h; pH= 7,5; Fe(II) 5,0 mg L^{-1} ; $h\nu_{\text{med}}$: 1,1 mW cm^{-2} . Os experimentos foram realizados em duplicatas.

Efeito do pH

Um dos objetivos deste trabalho é de se trabalhar com águas em pH 7 ou próximo deste, porém foram realizados testes envolvendo vários valores de pH para avaliação da influência do mesmo sobre a formação dos complexos de ferro e sobre a oxidação do arsênio. Os resultados obtidos encontram-se na Figura IV.9.

Comparando-se os valores de remoção após o tratamento do As(III) utilizando luz solar e adição de citrato, confirmou-se que os maiores coeficientes de remoção foram alcançados quando o pH do meio é 7,0 ou um valor próximo deste. Medindo-se o pH após o processo, pôde-se verificar que o mesmo não sofre alterações significativas. Nesse estudo a concentração inicial de As foi $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ e os valores finais chegaram a $0,02 \text{ mg L}^{-1}$.

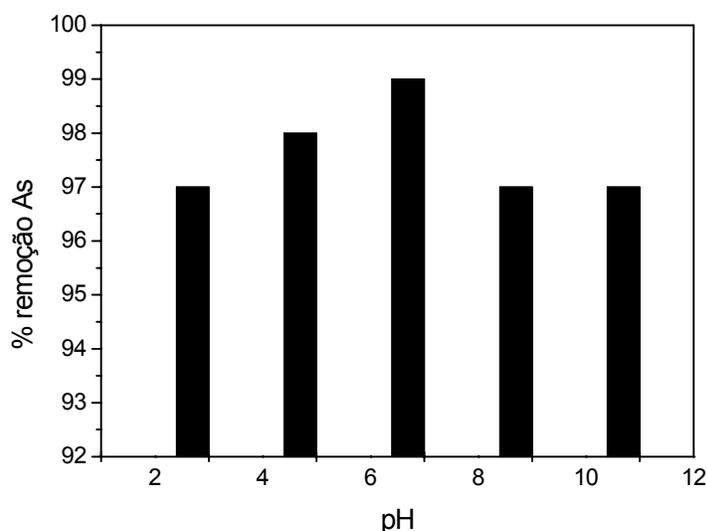


Figura IV.9. Influência do pH do meio na oxidação e remoção do As. Valores de pH estudados: 3, 5, 7, 9 e 11. $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ As(III); t: 4h; Citrato $170 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; Fe(II) $5,0 \text{ mg L}^{-1}$; $h\nu_{\text{med}}$: $1,2 \text{ mW cm}^{-2}$.

Efeito do tempo de exposição

O tempo de exposição também foi avaliado neste estudo e, a partir do exposto na figura IV.10, pôde-se verificar que um tempo de 3 horas foi suficiente

para promover quase 100 % de remoção do arsênio, porém optou-se trabalhar com um tempo de 4 horas, levando-se em consideração as variações na irradiação solar que porventura pudessem ocorrer.

Verificou-se também que, para tempos de exposição mais longos há uma inversão no processo, ou seja, o As(V) vai sendo novamente liberado para a água. É provável que esse evento seja decorrente de rearranjos nas reações ocorridas, uma vez que a amostra continua sob exposição e absorvendo fótons pela ação da luz. Apesar de os tempos de irradiação serem diferentes, o tempo de repouso foi mantido constante antes das determinações de As.

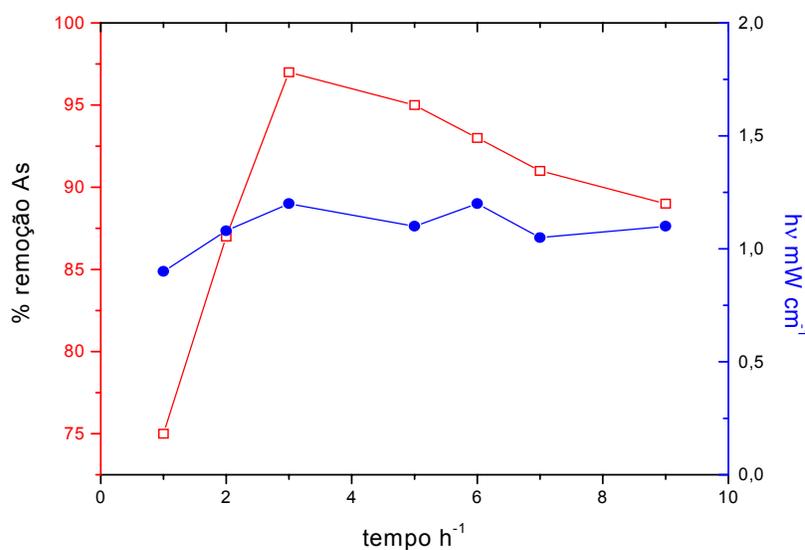


Figura IV.10. Influência do tempo de exposição na remoção do As vs medidas de radiação solar. Tempos estudados: 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7 h. hv: 0,9, 1,08, 1,2, 1,1, 1,2, 1,05 e 1,1 mW cm⁻². As(III) 1,0 mg L⁻¹; pH: 7,0; Citrato 170x 10⁻⁶ mol L⁻¹; Fe(II) 5,0 mg L⁻¹.

Efeito da presença de carbono orgânico dissolvido

Avaliou-se também a influência da presença de matéria orgânica, expressa em carbono orgânico dissolvido (COD), e seus efeitos sobre a remoção do arsênio das águas, uma vez que em amostras de águas de rios é bastante comum se encontrar ácidos húmicos, ainda que em baixas concentrações. Para esse estudo, variou-se a concentração de matéria orgânica entre 0,3 a 20,0 mg L⁻¹ e os resultados estão apresentados na Fig. IV.11.

A partir do gráfico, pode-se verificar que a matéria orgânica influencia de forma negativa na remoção do As da água, ou seja, para maiores concentrações de COD, menor foi a percentagem de remoção. Uma provável explicação para esse fato é a de que a matéria orgânica compete com o As pelos radicais oxidantes formados, uma vez que quando se procede a especiação do As após o processo, verifica-se ainda a presença de As(III) na amostra e um decréscimo na formação de As(V).

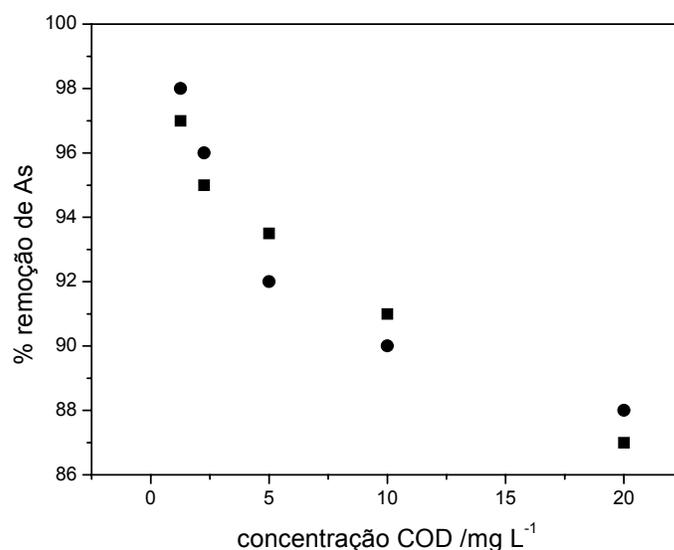


Figura IV.11. Influência da presença e concentração de COD na remoção do As. Concentrações estudadas: 1,25; 2,25; 5,0; 10,0 e 20,0 mg L⁻¹. As(III) 1,0 mg L⁻¹; t: 4 h; Citrato 170x 10⁻⁶ mol L⁻¹; Fe(II) 5,0 mg L⁻¹; pH: 7,0; $h\nu_{\text{med.}}$ 1,25 mW cm⁻². Os experimentos foram realizados em duplicatas.

Após esses estudos, e de posse dos melhores parâmetros avaliados, procedeu-se um experimento em uma garrafa PET mantida no escuro e os níveis de remoção não ultrapassaram os 40%. Isso ocorre porque há a presença de O₂ dissolvido na água, o que pode contribuir com a oxidação tanto do ferro quanto do arsênio. No entanto, esse estudo vem reforçar a hipótese de que a exposição das amostras aos raios UV provenientes da luz solar é imprescindível para permitir uma remoção eficiente do arsênio, nas condições estudadas (Fig. IV.12).

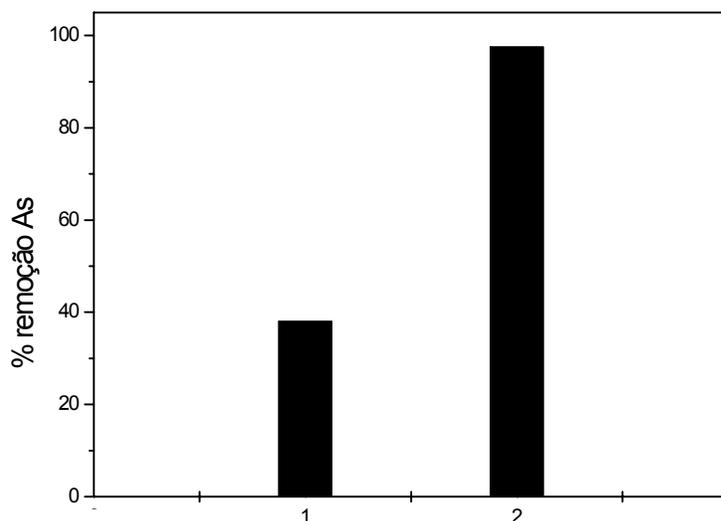


Figura IV.12. Influência da luz solar na remoção do As. 1- As sem exposição solar (38,0 %); 2- As após exposição solar (97,5%). As(III) $1,0 \text{ mg L}^{-1}$; t: 4 h; Citrato $170 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; Fe(II) $5,0 \text{ mg L}^{-1}$; pH:7,0; $h\nu_{\text{med}}$: $1,25 \text{ mW cm}^{-2}$.

Cabe ressaltar que a concentração inicial do As foi $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ e a concentração após exposição encontrada foi de $0,03 \text{ mg L}^{-1}$. Apesar de este valor estar acima do fixado em legislação para águas potáveis ($0,01 \text{ mg L}^{-1}$), é menor que o valor após remoção ($0,05 \text{ mg L}^{-1}$) encontrado em literatura utilizando o mesmo processo [HUG *et al.*, 2001].

Um outro teste foi efetuado colocando-se uma lâmina de papel alumínio por baixo das garrafas durante a exposição solar. Isso proporcionou uma maior eficácia na remoção do arsênio tendo em vista que houve um aumento na irradiação das amostras, pois havia a reflexão dos fótons que passavam pela garrafa. Verificou-se também um aumento interno da temperatura da garrafa,

chegando ao valor de aproximadamente 40 °C, ao final do tempo de ensaio. Neste caso a concentração final de As nas garrafas foi de 0,015 mg L⁻¹.

IV.3.1.1 Aplicação do processo *SORAS* às amostras de água

De posse de todas as condições necessárias para uma eficiente remoção de As das águas, aplicou-se então o processo *SORAS* às amostras de águas coletadas em Mariana e Ouro Preto, que apresentaram concentrações de As acima do valor limite estabelecido para águas subterrâneas e para águas potáveis, uma vez que em sua maioria essas águas são utilizadas diretamente para consumo humano. Os resultados da remoção estão apresentados na tabela IV.2.

Tabela IV.2. Resultados obtidos para a remoção de As por *SORAS* em amostras de água das cidades de Ouro Preto e Mariana(MG).

Amostra	As antes $\mu\text{g L}^{-1}$ média $\pm s^*$	As depois $\mu\text{g L}^{-1}$ média $\pm s^*$	% Remoção
Mina A(lago)	1200\pm50	100	92 %
Mina A (parede)	1100\pm25	<LOQ	>99%
Mina B	149\pm4	<LOQ	>99%
Mina C	363\pm10	<LOQ	>99%
Bica A	48\pm2	<LOQ	>99%
Bica B	40\pm2	<LOQ	>99%
Rio	96\pm2	<LOQ	>99%

*Valor médio (n=3). s: estimativa de desvio padrão absoluto. Os experimentos foram realizados em duplicatas. LOQ: $2 \mu\text{g L}^{-1}$.

Pelos resultados da tabela IV.2 pôde-se verificar que o procedimento otimizado mostrou-se eficiente na remoção do arsênio inorgânico presente nas amostras. Um fator que pode ter colaborado com esses resultados é a baixa presença de matéria orgânica encontrada nas amostras coletadas, cujos valores de concentração não ultrapassaram $3,0 \text{ mg L}^{-1}$ e, de acordo com os estudos realizados, esse teor não interfere de forma significativa na eficiência de remoção. Soma-se ainda como fator positivo o fato de que o processo foi aplicado em um período de intensa irradiação solar ($1,2 \text{ mW/cm}^2$) e altas

temperaturas ($> 30\text{ }^{\circ}\text{C}$), o que favorece a remoção do arsênio pelo processo utilizado.

De acordo com os resultados obtidos na tabela IV.2, pode-se verificar que o procedimento é adequado para se aplicar na remoção de arsênio inorgânico de águas de superfície e subterrânea das amostras coletadas.

Adição de As(III) às amostras

Como se pôde verificar, a espécie As(III) foi muito pouco encontrada nas amostras. Esses resultados podem ser explicados, levando-se em consideração que as águas coletadas apresentavam características oxidantes, tais como altos valores de Eh, pH próximos à neutralidade e valores de oxigênio dissolvido acima de $5,0\text{ mg L}^{-1}$. Como a concentração de As(III) encontrada nas amostras foi mínima, e o principal objetivo do *SORAS* é promover a oxidação de As(III) a As(V) em águas contaminadas por esse elemento, foram efetuadas adições de As(III) em algumas das amostras coletadas, com o objetivo de se verificar a eficiência de oxidação alcançada pelo processo. Às amostras foram adicionados $0,50\text{ mg L}^{-1}$ de As(III) e levadas à exposição solar. Após aplicação do processo e realizada a determinação das concentrações de As(III) e As(V), verificou-se que praticamente todo o As(III) adicionado nas amostras havia sido oxidado a As(V) e este, por sua vez, foi precipitado e removido das águas em percentagens superiores a 97% (tabela IV.3).

Tabela IV.3. Resultados obtidos na oxidação do As(III) e remoção de As após aplicação processo *SORAS*.

Amostra	As antes $\mu\text{g L}^{-1}$ média\pms*	As(III) adic $\mu\text{g L}^{-1}$	% Remoção
Mina B	149 \pm 4	500	>98%
Mina C	363 \pm 10	500	>97%
Bica A	48 \pm 2	500	>99%
Bica B	40 \pm 2	500	>99%
Rio	96 \pm 2	500	>98%

*Valor médio (n=3). s: estimativa de desvio padrão absoluto. Os experimentos foram realizados em duplicatas.

Para se avaliar se o comportamento do arsênio difere entre o período da seca (primeira coleta) e o período chuvoso, procedeu-se nova coleta em março/2005, em seis dos dez pontos já coletados anteriormente, variando-se entre as menores e maiores concentrações do elemento. Foi realizada a especificação do As, nessas amostras, conforme discutido no Capítulo III, e o processo *SORAS* aplicado às que apresentaram valores acima de $15 \mu\text{g As L}^{-1}$ e os resultados de remoção obtidos estiveram acima dos 98% (tabela IV.4).

Tabela IV.4 Resultados de remoção de As para amostras coletadas em março/2005 aplicando processo SORAS.

Amostra	*As _{tot} µg L ⁻¹ ± s	% Remoção
Mina A	1800±70	98,5%
Mina B	200±5	>99%
Mina C	9±1	>99%
Mina D	270±8	>99%
Bica B	13±2	>99%
Bica C	68±3	>99%

(*) Valor médio (n=3). s: estimativa do desvio padrão.

A presença de alguns ânions característicos das amostras coletadas, sendo eles, Cl⁻, PO₄³⁻, SO₄⁼, NO₂⁻, NO₃⁻ e F⁻, não influenciou, de forma significativa, na remoção do arsênio dessas amostras.

Verificou-se que os níveis de oxidação e remoção de As foram eficientes, tornando-o adequado para ser aplicado a águas contaminadas por arsênio. Os resultados aqui encontrados demonstram maior eficiência que aqueles encontrados por HUG *et al.* [2001], cujos níveis de remoção não ultrapassaram os 90%.

IV.3.2 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

Os experimentos envolvendo o processo de fotocatalise heterogênea foram realizados, alterando-se os parâmetros a serem otimizados e fixando-se as melhores condições obtidas durante os estudos.

Na Fig. IV.13 é apresentada uma foto das garrafas PET em exposição solar já com o filme de TiO_2 imobilizado. Como pode se observar, as garrafas continuam apresentando transparência, a qual foi considerada suficiente para a passagem dos fótons necessários para ativar as reações envolvidas no processo.



Figura IV.13. Garrafas PET em exposição solar.

Nas condições experimentais adotadas neste trabalho, a estabilidade do filme nas garrafas foi mantida por aproximadamente 30 h.

Efeito de diferentes concentrações e superfícies de TiO₂ sobre a fotooxidação de As(III).

Neste trabalho, diferentes concentrações de TiO₂ foram imobilizadas no interior das garrafas PET. Os valores variaram entre 2 e 20% (m/v) da substância e verificou-se que os melhores resultados foram alcançados quando se utilizou uma concentração de 10% (m/v). Para valores menores a remoção foi obtida com menor eficiência. Supõe-se que isso seja decorrente do fato de o filme formado ser muito fino com superfície de atividade inadequada para o processo. Também para concentrações maiores a eficiência de remoção diminuiu, provavelmente porque o filme formado já não apresentava a transparência necessária, dificultando a passagem de fótons e diminuindo a oxidação do As(III) e a remoção em si. Não foram efetuados estudos com outros óxidos senão o da P-25 Degussa, porém DUTTA *et al.* [2005], avaliaram a oxidação de As(III) empregando Degussa P25 comercial e a marca Hombikat UV100 TiO₂ e observaram que o TiO₂ P25 proporcionou um fator de oxidação de As(III) maior que aquele obtido com TiO₂ UV100. Segundo os autores, os resultados foram inesperados tendo em vista que o TiO₂ UV100 tem área superficial específica entre 4-5 vezes maior que o P25 Degussa. No entanto, o TiO₂ P25 possui alguns óxidos metálicos como impurezas, tais como, SiO₂, Fe₂O₃ e Al₂O₃ [SUN & SMIRNIOTIOS, 2003], os quais podem inibir a recombinação do elétron/lacuna fotogerados, aumentando assim a oxidação do As(III). Uma outra possibilidade, de acordo com os autores é que TiO₂ P25 possua um maior coeficiente de absorção de luz UV que o TiO₂ UV100.

Influência da concentração de ferro e tempo de exposição

Alíquotas de solução de Fe(II) (Figura IV.14), com concentrações finais entre 0,3 e 9,0 mg L⁻¹ foram adicionadas nas garrafas e, foi verificado que a presença de ferro nesse intervalo de concentração influenciou a oxidação do As(III), assim como a deposição do As(V) sobre os hidróxidos de ferro. Até a concentração de 7,0 mg L⁻¹ o percentual de remoção do As é crescente, tornando-se estável para concentrações mais altas.

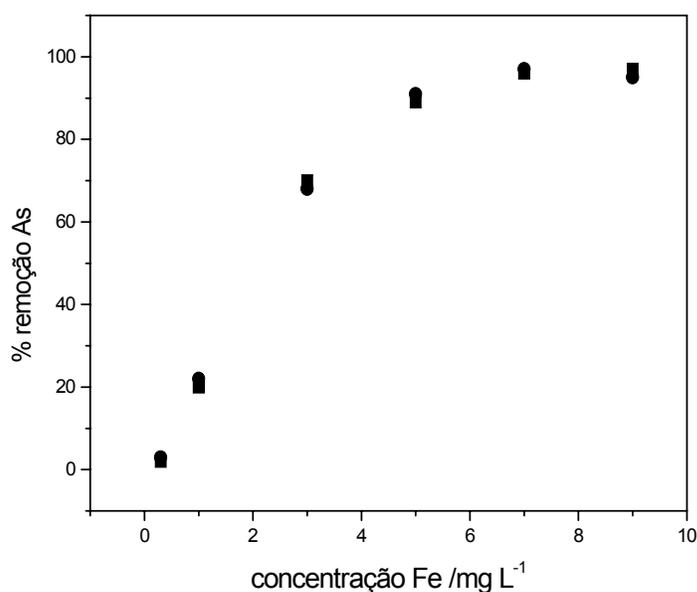


Figura IV.14. Influência da concentração de Fe(II) na oxidação e remoção de As. Concentrações estudadas: 0,3, 1,0, 3,0, 5,0, 7,0 e 9,0 mg L⁻¹. As(III) 1,0 mg L⁻¹; t: 4 h; pH: 7,8; $h\nu_{\text{méd}}$: 1,0 mW cm⁻². Os experimentos eram realizados em duplicatas.

Foi realizado um estudo do tempo requerido para exposição das garrafas PET à radiação solar, em intervalo de 20, 40, 60, 80, 120 e 140 min (Figura IV.15) e verificou-se que 80 min de exposição eram suficientes para uma remoção eficiente, aproximadamente 95 %. Porém por não poder se garantir que esse tempo é ideal para águas com concentrações de As maiores que $1,0 \text{ mg L}^{-1}$, adotou-se um tempo de 120 min (2h), neste trabalho. Os resultados obtidos neste estudo estão de acordo com os encontrados por JAYAWEERA *et al.* [2003].

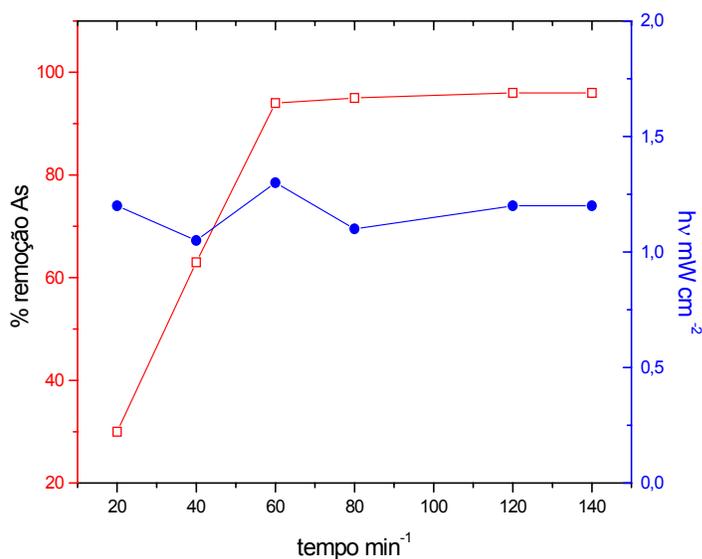


Figura IV.15. Influência do tempo de exposição na oxidação e remoção do arsênio. As(III) $1,0 \text{ mg L}^{-1}$; Fe(II) $7,0 \text{ mg L}^{-1}$; pH: 7,8.

Influência do pH e concentração de carbono orgânico dissolvido

Ao se realizar o estudo variando-se o pH do meio entre 4,0 e 9,0 (Figura IV.16), verificou-se que esse parâmetro não influencia, de forma significativa, os resultados da oxidação do As(III), assim como a remoção do As(V) da amostra. Estes resultados estão de acordo com a literatura, onde é relatado que uma das características do dióxido de titânio é sua estabilidade química em uma ampla faixa de pH [NOGUEIRA & JARDIM, 1998].

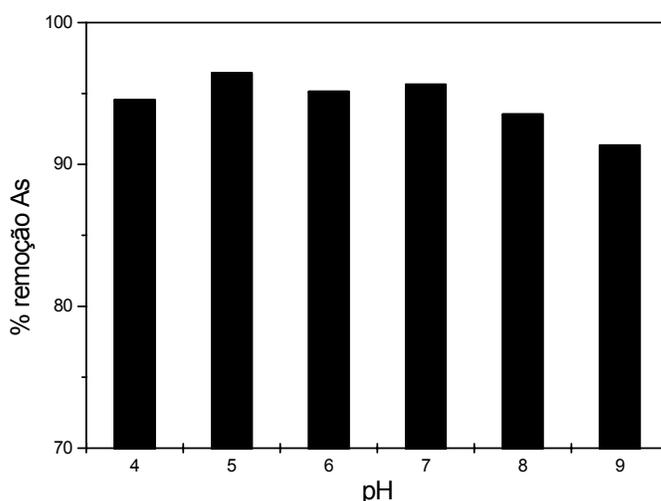


Figura IV.16. Influência do pH do meio na oxidação e remoção do As. Valores de pH estudados: 4,0, 5,0, 6,0, 7,0, 8,0 e 9,0. As(III) 1,0 mg L⁻¹; Fe(II) 7,0 mg L⁻¹; t: 2 h; $h\nu_{\text{méd}}$: 1,0 mW cm⁻².

Variando-se as concentrações de ácido húmico (expressas em COD) nas condições adotadas para o estudo, conseguiu-se avaliar, após o processo, que para concentrações maiores de COD, a oxidação de As(III) a As(V) diminui

(Figura IV.17). Como já descrito anteriormente, uma provável explicação para esse fato é a de que a matéria orgânica compete com o As pelos radicais oxidantes formados, uma vez que quando se procede a especiação do As após o processo, verifica-se ainda a presença de As(III) na amostra e um decréscimo na formação de As(V).

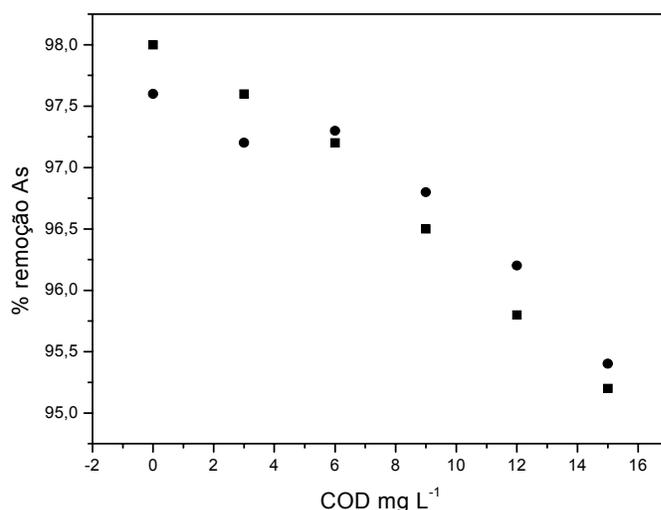


Figura IV.17. Influência da presença de matéria orgânica (COD) sobre a remoção de As. COD: 1,0, 3,0, 6,0, 9,0, 12,0 e 15,0 mg L⁻¹. As(III) 1,0 mg L⁻¹; pH: 7,6, Fe(II) 7,0 mg L⁻¹; t: 2 h; $h\nu_{\text{méd}}$: 1,2 mW cm⁻². Os experimentos foram realizados em duplicatas.

Interferentes

Realizou-se um estudo empregando alguns íons que poderiam estar presentes nas águas coletadas e atuar como interferentes na remoção do arsênio

por FH (Fig. IV.18). As concentrações adicionadas ao meio são a média dos teores esperados para esses íons encontrados normalmente encontrados em águas.

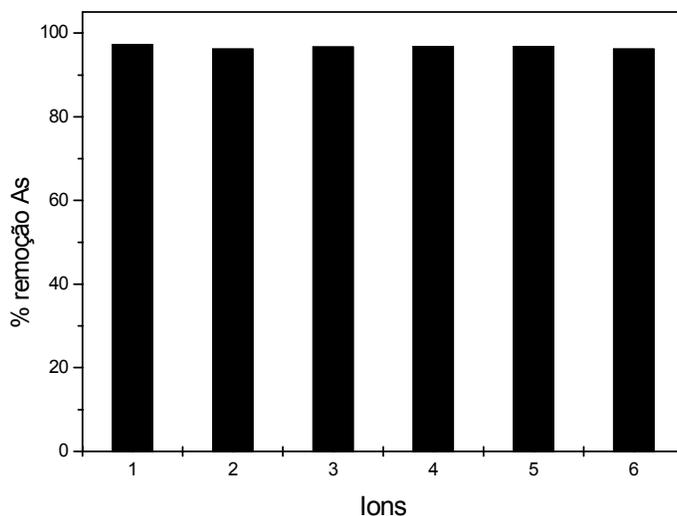


Figura IV.18. Estudo de interferentes na oxidação e remoção do As. pH: 7,0; Fe(II) 7 mg L⁻¹, t: 2 h; As(III) 1,0 mg L⁻¹. Concentrações dos íons: **1**-Ca²⁺ 50 mg L⁻¹, **2**- Cl⁻ 50 mg L⁻¹, **3**- Mg²⁺ 20 mg L⁻¹, **4**- K⁺ 5 mg L⁻¹, **5**- Na⁺ 100 mg L⁻¹ e **6**-SO₄²⁻ 25 mg L⁻¹.

Como pode ser verificado no gráfico, nenhuma interferência significativa foi observada na remoção do As, após a adição dos íons.

Foram determinados alguns íons presentes nas amostras coletadas, os quais poderiam interferir na remoção do As e os valores médios encontrados estão expressos na Tabela IV.5. Os valores estão expressos em mg L⁻¹ e, os valores de concentração estiveram abaixo do recomendado em legislação para água potável [Portaria 518/2004-MS]. Apesar da variedade de íons presentes nas

amostras, não foi observada interferência significativa na remoção do As, nos experimentos realizados.

Tabela IV.5 Média de concentrações de íons determinados por cromatografia iônica (em mg L⁻¹) presentes nas amostras de águas em Ouro Preto e Mariana-MG.

	Fluoreto	Cloreto	Nitrito	Sulfato	Nitrato	Fosfato
Média	0,08	11	0,6	5,6	8,4	0,005
LOD	0,005	0,1	0,02	0,2	0,2	0,004

Semelhantemente ao processo *SORAS*, ao se realizar um experimento com todos os parâmetros selecionados nos estudos anteriores, porém mantendo-se as garrafas PET em ambiente ausente de luz verificou-se que, tanto os níveis de oxidação de As(III) a As(V) quanto a adsorção deste último aos hidróxidos de ferro, foram consideravelmente inferiores (aproximadamente 30%) àqueles obtidos após a exposição solar. Uma outra observação é a de que a exposição à radiação solar é importante para a eficiência da remoção de As de águas, e quanto maior for a radiação maior será o percentual de remoção, o que já era esperado, tendo em vista que, assim, uma maior quantidade de fótons é absorvida pelo semicondutor.

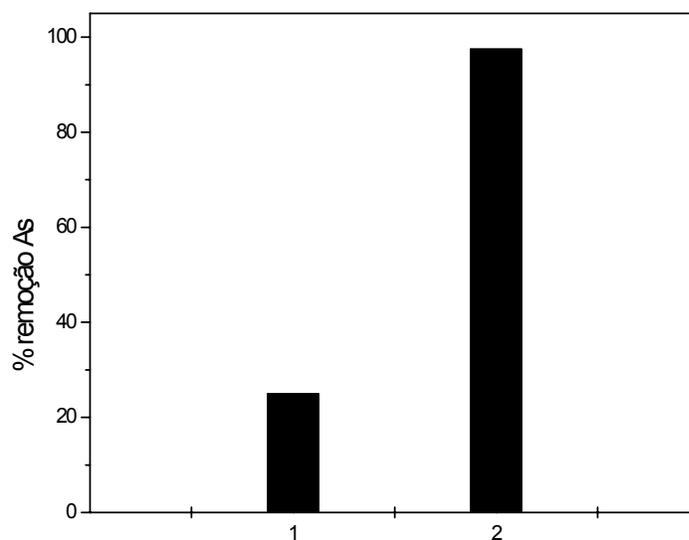


Figura IV.19. Influência da radiação solar sobre a remoção. 1- valor de As sem exposição (25%); 2- valor final após exposição (97%). As(III) $1,0 \text{ mg L}^{-1}$; pH: 7,6, Fe(II) $7,0 \text{ mg L}^{-1}$; t: 2 h; $h\nu_{\text{méd}}$: $1,2 \text{ mW cm}^{-2}$.

Durante todos os experimentos valores de irradiação solar foram monitorizados em um estudo paralelo. Pôde-se verificar que a variação da irradiação dependia significativamente das interferências temporais ocorridas no período de exposição solar das garrafas. Ressalta-se que os experimentos eram realizados, preferencialmente, no horário entre 11 h da manhã e 3 da tarde e a variação na irradiação nesse intervalo não se mostrou significativa.

O mecanismo da oxidação de As(III) a As(V) pelo processo de FH ainda não é bem entendido, alguns autores relatam que o principal radical oxidante

formado no processo é o radical hidroxila [DUTTA *et al.*, 2005]. Outros afirmam que o radical superóxido é o principal oxidante da reação [RYU & CHOI, 2004]. Cabe lembrar que não era objetivo deste trabalho realizar estudos no sentido de esclarecer esses mecanismos.

IV.3.3 Aplicação do processo FH às amostras de água

Após estudos das melhores condições para a remoção do As pela FH, o processo foi aplicado às amostras coletadas que apresentaram as maiores concentrações de As e os resultados são apresentados na tabela IV.6. Onde pode se verificar que o procedimento FH mostrou-se adequado para se aplicar na remoção de arsênio inorgânico de águas de superfície e subterrânea das amostras coletadas, inclusive para as concentrações mais elevadas. Todas as amostras apresentaram concentrações de As_{tot} abaixo do limite de quantificação do método e dentro dos valores permitidos para água potável. A partir desses valores, verifica-se também que não houve nenhuma interferência significativa, a partir da matriz da amostra, para a oxidação do As(III), assim como para a remoção do As(V).

Tabela IV.6. Resultados da remoção de As por FH em amostras de água das cidades de Ouro Preto e Mariana(MG).

Amostra	*As antes $\mu\text{g L}^{-1}$ média\pms	% Remoção
Mina A lago	1200 \pm 50	>99%
Mina A parede	1100 \pm 25	>99%
Mina B	149 \pm 4	>99%
Mina C	360 \pm 10	>99%
Bica A	48 \pm 2	>99%
Bica C	40 \pm 2	>99%
Rio	96 \pm 2	>99%

(*) Valor médio (n=3). s: desvio padrão. Todos os experimentos foram realizados em duplicata.

Porém, como no *SORAS*, aqui também não se pôde avaliar como seria a eficácia do processo se a concentração de As(III) fosse maior ou predominante nas amostras ambientais estudadas. Para avaliação dessa condição as amostras foram adicionadas da espécie As(III). Alcançaram-se bons resultados, visto que os níveis de remoção continuaram acima de 98%, para os dois processos.

A FH também foi aplicada às amostras coletadas após período das chuvas e que apresentaram concentrações de As acima de $10 \mu\text{g L}^{-1}$. Conforme já citado anteriormente, houve variações para mais e para menos nas concentrações de As_{tot} . Também para estas amostras a FH mostrou-se eficiente na remoção do As

das águas. Valores acima de 99% de remoção foram alcançados após aplicação do processo.

IV.4 CONCLUSÕES

Os processos de remoção estudados demonstraram-se adequados para a aplicação em águas contaminadas por As, nas águas coletadas nas cidades de Mariana e Ouro Preto. Após a aplicação dos processos, quase cem por cento das amostras de águas contaminadas apresentaram concentrações dentro dos limites permitidos tanto para água subterrânea quanto para água potável.

Para os processos estudados, fatores como a concentração de Fe(II), a concentração de citrato (este somente para o *SORAS*), a irradiação solar e o pH, são de suma importância para a oxidação do As(III) a As(V) e sua remoção de águas. Essa importância se dá tanto isoladamente quanto em conjunto, uma vez que esses parâmetros são dependentes entre si.

O emprego da fotocatalise heterogênea, para a remoção de As de águas com o TiO₂ imobilizado, demonstrou-se vantajosa quando comparada aos estudos relatados na literatura, quando o mesmo se encontra em suspensão.

Uma vantagem apresentada pela FH é que o tempo de exposição requerido para a remoção é menor que no processo *SORAS*.

Os níveis de remoção acima de 99%, levaram a uma concentração final de As_{tot} menor que o limite máximo permitido em legislação para águas potáveis na maioria das amostras.

O método voltamétrico utilizado nas medidas mostrou eficiência e não ocasionou interferências nas reações de nenhum dos dois processos de remoção, quanto à presença de ferro nem dos demais íons presentes.

CAPITULO V

CONCLUSÕES FINAIS

"A originalidade é impossível. No máximo, podemos variar muito ligeiramente o passado, dar-lhe um novo matiz, uma nova entonação. Cada geração escreve o mesmo poema, conta o mesmo conto. Com uma pequena diferença: a voz".

Jorge Luís Borges

De maneira geral, a realização deste trabalho de tese levou às seguintes conclusões finais:

♣ **Quanto ao método voltamétrico desenvolvido para a especificação de As em águas:**

- Ainda que o método empregado neste trabalho não seja uma inovação na determinação de As inorgânico em águas, alguns dos parâmetros avaliados foram melhorados em relação a alguns métodos existentes na literatura tais como tempo de análise, concentração da substância redutora e concentração do cobre.
- Embora não tenha sido possível comprovar por completo o mecanismo eletroquímico envolvido, foram obtidos resultados importantes no sentido de esclarecer o comportamento eletroquímico do arsênio no eletrodo de mercúrio, tanto da etapa de deposição, como redissolução. Foi verificado que uma reação química, em solução, entre Cu(II), cloreto e As(III) antecede o processo eletroquímico na etapa de deposição. O processo é próton dependente e o produto provável da reação eletroquímica na etapa de redissolução (varredura catódica) é a arsina. O tiosulfato de sódio permite uma redução quantitativa do As(V) para As(III) e não interfere na determinação voltamétrica de As(III) por DPCSV.
- Considerando os limites máximos permitidos de arsênio em águas pela legislação vigente, o método desenvolvido apresenta seletividade e sensibilidade adequada para a análise de águas de superfície e subterrânea quanto a presença de arsênio. Além disso, o método proposto é simples e envolve equipamento de custo menor do que comparado a outros métodos

espectrométricos e/ou cromatográficos, podendo ser aplicado em análises de rotina para o controle da presença de arsênio em água potável.

- O método voltamétrico mostrou-se adequado para a determinação e especiação de arsênio em águas, nos valores de concentrações estipulados pela legislação vigente como limites para a presença de arsênio em águas de superfície e subterrânea. Além disso, a técnica utilizada apresentou simplicidade e rapidez com relação a outras técnicas (≈ 11 min), podendo ser empregada em análises de rotina.

♣ **Quanto à presença de arsênio nas amostras de águas coletadas:**

- Aplicando-se o método a amostras de águas coletadas nas cidades de Mariana e Ouro Preto, nos meses de outubro/2004 e março/2005, verificou-se que quase 100 % das amostras apresentaram concentrações de arsênio acima dos valores permitidos em legislação.
- Em virtude da presença de As nas águas superficiais e subterrâneas em vários pontos do QF, recomenda-se um monitoramento constante dessas concentrações nas águas utilizadas para abastecimento público nas áreas de risco pelos órgãos competentes e a divulgação desses resultados e dos riscos envolvidos à população. Ainda, faz-se necessário um estudo epidemiológico dessas águas, uma vez que elas são consumidas sem tratamento prévio.

♣ **Quanto aos processos de remoção *SORAS* e fotocatalise heterogênea:**

- Os processos de remoção avaliados neste trabalho demonstraram-se eficazes para a oxidação e remoção de arsênio nas amostras de águas as quais foram aplicados, sendo que na maioria delas os valores finais do elemento ficaram abaixo dos limites estabelecidos para águas potáveis, de superfície e subterrânea.
- Após otimização do processo *SORAS*, neste trabalho, partindo-se de uma concentração inicial de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ As, conseguiu-se obter resultados de remoção de As maiores que os relatados em literatura, quando partiu-se de uma concentração de $0,50 \text{ mg L}^{-1}$.
- A aplicação da fotocatalise heterogênea com TiO_2 imobilizado em garrafas PET, para a oxidação e remoção do As, não estudada até então, agilizou o processo de oxidação e a eficiência na remoção e, o TiO_2 apresenta ainda a vantagem de possuir atividade bactericida, o que representa um ganho no tratamento das águas, quando comparado ao *SORAS*.
- Acredita-se, após os estudos realizados, que qualquer um dos dois métodos pode vir a ser implementado nas regiões com contaminação de águas por arsênio para uso doméstico. No entanto, se fazem necessários novos estudos para sua implementação em escalas maiores, levando-se em consideração as necessidades diárias da população, uma vez que os experimentos foram realizados em escala de bancada. Ainda, para cada caso específico há que se considerar todos os parâmetros otimizados neste estudo: a concentração de

ferro, citrato, tempo de exposição, concentração e capacidade de adsorção do dióxido de titânio.

CAPITULO VI
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADELOJU, S. B.; YOUNG, T. M.; JAGNER, D.; BATLEY, G. E. Constant current cathodic stripping potentiometric determination of arsenic on a mercury film electrode in the presence of copper ions. *Analytica Chimica Acta* **1999**, v.381, p.207.

ALBERICI, R. M. Destrução de Compostos Orgânicos Voláteis em Fase Gasosa por Fotocatálise Heterogênea. *Tese de Doutorado*, Instituto de Química-Unicamp, **1996**.

ALBERICI, R. M. & JARDIM, W. F. Photocatalytic degradation of phenol and chlorinated phenols using AG-TiO₂ in a slurry reactor. *Water Research* **1994**, v.28, p.1845.

ALBERICI, R. M.; NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. Energia solar no combate à poluição. *Ciência Hoje (Tecnologia)* **1995**, v.19, p.4.

ANDERSON, R. K.; THOMPSON, M.; CULBARD, E. Selective reduction of arsenic species by continuous hydride generation 1. Reaction media. *Analyst* **1986**, v.111, p.1143.

ARANA, J.; RENDON, E.T.; RODRIGUES, J.M.D.; MELIAN, J. A. H.; DIAZ, O. G.; PENA, J. P. FTIR study of the photocatalytic degradation of NH₄⁺ determination wastes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry*, **2002**, v.148, p.215.

BALUJA-SANTOS, C. & GONZALEZ-PORTAL, A. Application of hydride generation to atomic-absorption spectrometric analysis of wines and beverages: A review. *Talanta* **1992**, v.39, p.329.

BARD, A. J. & FAULKNER, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. J. Wiley and Sons, Inc. New York. **1980**.

BARRA, C. M.; CERVERA, M. L.; DE LA GUARDIA, M.; SANTELLI, R. E. Atomic fluorescence determination of inorganic arsenic in soils after microwave-assisted distillation. *Analytica Chimica Acta* **2000**, v.407, p.155.

BARRA, C. M.; SANTELLI, R. E.; ABRÃO, J. J.; DE LA GUARDIA, M. Arsenic speciation - A review. *Química Nova* **2000**, v.23, p.58.

BARRA, C. M. & Santos, M. M. C. Speciation of inorganic arsenic in natural waters by square-wave cathodic stripping voltammetry. *Electroanalysis* **2000**, v.13, p.1098.

BHATTACHARYYA, R.; CHATTERJEE, D.; JACKS, G. Use of "red earth" - low cost remedial option for arsenic removal. *Journal of Physics IV* **2003**, v.107, p.177.

BELTRAN-HEREDIA, J.; TORREGROSA, J.; GARCIA, J.; DOMINGUEZ, J.R.; TIerno, J.C. Degradation of olive mill wastewater by the combination of Fenton's reagent and ozonation processes with an aerobic biological treatment. *Water Science & Technology* **2001**, v.44, p.103.

BICKLEY, R. I.; GONZALEZ-CARRENO, T.; LEES, J. S.; PALMISANO, L.; TILLEY, R. J. D. A structural investigation of titanium-dioxide photocatalysts. *Journal of Solid State Chemistry* **1991**, v.92, p.178.

BORBA, R. P. Arsênio em ambiente superficial: processos geoquímicos naturais e antropogênicos em uma área de mineração aurífera. *Tese de Doutorado*. Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, SP, **2002**, 202p.

BORBA, R. P.; FIGUEIREDO, B. R.; CAVALCANTI, J. A. Arsênio na água subterrânea em Ouro Preto e Mariana, Quadrilátero Ferrífero (MG). *Revista Escola de Minas*, **2004**, v.57, p.1.

BORBA, R. P.; FIGUEIREDO, B. R.; MATSCHULLAT, J. Geochemical distribution of arsenic in waters, sediments and weathered gold mineralized rocks from Iron Quadrangle, Brazil. *Environmental Geology* **2003**, v.44, p.39.

BOND, A. M. *Modern polarographic methods in analytical chemistry*. New York, M. Decker, **1980**.

BORTOLETO, G. Pré-concentração e determinação em linha de arsênio inorgânico em águas usando espectrometria de absorção atômica com geração de hidreto. *Dissertação de Mestrado*, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, SP, **2003**, 101p.

BRETT, A. M. O. & BRETT, C. M. A. *Electroquímica- Princípios, Métodos e Aplicações*. Nova York, Oxford University Press Inc, **1996**.

BURGUERA, M. & BURGUERA, J. L. Flow-injection electrothermal atomic-absorption spectrometry for arsenic speciation using the Fleitmann reaction. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **1993**, v.8, p.229.

BURGUERA, M.; BURGUERA, J. L.; BRUNETTO, M. R.; DE LA GUARDIA, M.; SALVADOR, A. Flow-injection atomic spectrometric determination of inorganic arsenic(III) and arsenic(V) species by use of an aluminum-column arsine generator and cold-trapping arsine collection. *Analytica Chimica Acta* **1992**, v.261, p.105.

CARRILLO-CHAVEZ, A.; DREVER, J. I.; MARTINEZ, M. Arsenic content and groundwater geochemistry of the San Antonio El Triunfo, Carrizal and Los Planes aquifers in southernmost Baja California, Mexico. *Environmental Geology* **2000**, v.39, p.1295.

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

CHANA, B. S. & SMITH, N. J. Urinary arsenic speciation by high-performance liquid-chromatography atomic-absorption spectrometry for monitoring occupational exposure to inorganic arsenic. *Analytica Chimica Acta* **1987**, v.197, p.177.

CHATTERJEE, A.; DAS, D.; MANDAL, B. K.; CHOWDRURY, T. R.; SAMANTA, R.; CHAKRABORTI, D. *Journal of Environmental Science and Health. Part A -Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering* **1995**, v.38, p.25.

CHIU, H. F.; HO, S. C.; YANG C.Y. Lung Cancer Mortality Reduction After Installation of Tap-Water Supply System in an Arseniasis-Endemic Area in Southwestern Taiwan. *Lung Cancer*. **2004**, v.46, p.265.

CHRISTIE, J. H.; TURNER, J. A.; OSTERYOUNG, R. A. Square-wave voltammetry at dropping mercury-electrode: theory. *Journal of Analytical Chemistry* **1977**, v.49, p.1899.

CONAMA. Resolução nº 357, de 17/03/2005, D.O.U. de 31/03/05, Brasília, p.72, **2005**.

DEBLAS, O. J.; GONZALEZ, S. V.; RODRIGUEZ, R. S.; MENDEZ, J. H. Determination and speciation of arsenic in human urine by ion-exchange chromatography flow-injection analysis with hydride generation atomic-absorption spectroscopy. *Journal AOAC International* **1994**, v.77, p.441.

DUTTA, P. K.; PEHKONEN, S. O.; SHARMA, V. K.; RAY, A. K. Photocatalytic oxidation of arsenic(III): Evidence of hydroxyl radicals. *Environmental Science & Technology* **2005**, v.39, p.1827.

ELEUTÉRIO, L. 1997. Diagnóstico da situação ambiental da cabeceira da bacia do rio Doce, no âmbito das contaminações por metais pesados em sedimentos de fundo. Depto. de Geologia, Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Dissertação de Mestrado, 163p.

EPA: Technologies and Costs for removal of arsenic from drinking water. **2001**. EPA 815-R, 00-28.

EGUIARTE, I.; ALONSO, R. M.; JIMENEZ, R. M. Determination of total arsenic in soils by differential-pulse cathodic stripping voltammetry. *Analyst* **1996**, v.121, p.1835.

EMÍLIO, C. A. A.; JARDIM, W. F.; LITTER, M. I.; MANSILLA, H. D. EDTA destruction using the solar ferrioxalate advanced oxidation technology (AOT) - Comparison with solar photo-Fenton treatment. *Journal Photochemistry and Photobiology A-Chemistry* **2002**, v.151, p.121.

ENGWALL, M. A.; PIGNATELLO, J. J.; GRASSO, D. Degradation and detoxification of the wood preservatives creosote and pentachlorophenol in water by the photofenton reaction. *Water Research* **1999**, v.33, p.1151.

ESTEBAN, M. & ARINO, C. Voltammetry of metal-ion macromolecule interactions – application to speciation problems. *Trac-Trend Analytical Chemistry* **1993**, v.12, p.276.

FERREIRA, M. A. & BARROS, A. A. Determination of As(III) and As(V) in natural waters by cathodic stripping voltammetry at a hanging mercury drop electrode. *Analytica Chimica Acta* **2002**, v.459, p.151.

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

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, **2002**, 185p.

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

FUJISHIMA, A. & HONDA, K. Electrochemical Photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature* **1972**, v.238, p.37.

GABERELL, M.; CHIN, Y. P.; HUG, S. J.; SULZBERGER, B. Role of dissolved organic matter composition on the photoreduction of Cr(VI) to Cr(III) in the presence of iron. *Environmental Science & Technology* **2003**, v.37, p.4403.

GAO, H. W. Dual-wavelength beta-correction spectrophotometric determination of arsenic in waste-water with ethyl violet. *Talanta* **1995**, v.42, p.891.

GARCIA, M. G.; HIDALGO, M. V.; LITTER, M. I.; BLESSA, M. A. Remoción de As mediante el método RAOS en Los Pereyra, provincia de Tucumán, Argentina. Remoción de Arsénico Assistida por Luz Solar en Comunidades Rurales de América Latina. Proyecto OEA AE 141/2001, **2003**, p.9.

GOZMEN, B.; OTURAN, M. A.; OTURAN, N.; ERBATUR, O. Indirect electrochemical treatment of bisphenol a in water via electrochemically generated Fenton's reagent. *Environmental Science & Technology* **2003**, v.37, p.3716.

GREENWOOD, N. N. & EARNSHAW, N. Chemistry of the Elements. Butterworth Heinemann, 2^d ed. 1341p. **1997**.

GRESCHONIG, H.; IRGOLIC, K. J. Electrochemical methods for the determination of total arsenic and arsenic compounds. *Applied Organometallic Chemistry* **1992**, v.6, p.565.

HENZE, G.; JOSHI, A. P.; NEEB, R. Determination of arsenic in the sub-ppb-range by differential pulse cathodic stripping voltammetry. *Fresenius Z. Analytical Chemistry* **1980**, v.300, p.267.

HENZE, G.; WAGNER, W.; SANDER, S. Speciation of arsenic(V) and arsenic(III) by cathodic stripping voltammetry in fresh water samples. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* **1997**, v.358, p.741.

HOLAK, W. Determination of arsenic by cathodic stripping voltammetry with a hanging mercury drop electrode. *Analytical Chemistry* **1980**, v.52, p.2189.

HORWITZ, W. Principles of validation of analytical systems. *Analytical Chemistry* **1982**, v.54, p.67.

HUG, S.; CANONICA, L.; WEGELIN, M.; GECHTER, D.; VON GUTEN, U. Solar oxidation and removal of arsenic at circumneutral pH in iron containing waters. *Environmental Science & Technology* **2001**, v.35, p.2114.

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

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* **1999**, v.33, p.1238.

IRELAND, J. C.; KLOSTERMANN, P.; RICE E.; CLARK, R. Inactivation of escherichia-coli by titanium-dioxide photocatalytic oxidation. *Applied Environmental Microbiology* **1993**, v.59, p.1668.

JAYAWEERA, P. M.; GODAKUMBRA, P. I.; PATHIARTNE, K. A. S. Photocatalytic oxidation of As(III) to As(V) in aqueous solutions: A low cost pre-oxidative treatment for total removal of arsenic from water. *Current Science* **2003**, v.84, p.541.

JORGE, C.; NIETO, J.; PONCE, S.; RODRIGUES, J.; SOLIS, J.; ESTRADA, W. Remoción de Arsênico del Agua Mediante Irradicación Solar en Lima, Peru. Remoción de Arsénico Asistida por Luz Solar en Comunidades Rurales de América Latina. Proyecto OEA AE 141/2001, **2003**, p.55.

KIM, M. J. & NRIAGU, J. Oxidation of arsenite in groundwater using ozone and oxygen. *Science of the Total Environmental* **2000**, v.247, p.71.

KOCAR, B. D. & INSKEEP, W. P. Photochemical oxidation of As(III) in ferrioxalate solutions. *Environmental Science & Technology* **2003**, v.37, p.1581.

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

KOUTOCEK, M.; VASICOVA J.; RUZICKA, J. Determination of arsenic by cathodic stripping voltammetry at a hanging mercury drop electrode. *Microchimica Acta* **1993**, v.11, p.55.

LARA, F.; MANSILLA, H.; PONCE, L. C. Remoción de arsénico de aguas del río Camarones, ARICA, CHILE. II Encontro sobre aplicações ambientais de processos oxidativos avançados. Campinas- Brasil, **2003**.

LE, X. C.; LI, X. F.; LAI, V.; MA, M.; YALCIN, S.; FELDMANN, J. *Spectrochimica Acta B* **1998**, 53, 899.

LEE, B. D.; NAKAI, S.; HOSOMI, M. Application of Fenton oxidation to remediate polycyclic aromatic hydrocarbons-contaminated soil. *Journal of Chemistry Engineering of Japan* **2002**, v.35, p.582.

LEE, N. C. & CHOI, W. Y. Photocatalytic oxidation of arsenite in TiO₂ suspension: Kinetics and mechanisms. *Environmental Science & Technology* **2002**, v.36, p.3872.

LEHMANN, H. P.; FUENTES-ARDERIU, X.; BERTELLO, L. F. Glossary of terms in quantities and units in clinical chemistry. *Pure & Applied Chemistry* **1996**, v.68, p.957.

LEWIS, N. S. & ROSENBLUTH, M. L. In *Photocatalysis: Fundamentals and Applications*; Serpone, N. e Pelizzetti, E., Eds.; John Wiley & Sons, Inc.: New York, **1989**; p 45.

LIN, S. H. & LO, C. C. Fenton process for treatment of desizing wastewater. *Water Research* **1997**, v.31, p.2050.

LI, H. & SMART, R.B. Determination of sub-nanomolar concentration of arsenic(III) in natural waters by square wave cathodic stripping voltammetry. *Analytica Chimica Acta* **1996**, v.325, p.25.

LOCATELLI, C. & TORSI, G. Determination of Se, As, Cu, Pb, Cd, Zn and Mn by anodic and cathodic stripping voltammetry in marine environmental matrices in the presence of reciprocal interference. Proposal of a new analytical procedure. *Microchemical Journal* **2000**, v.65, p.293.

LU, G.; LINSEBIGLER, A.; YATES, J. T. Jr. Photooxidation of CH₃Cl on TiO₂(110): A mechanism not involving H₂O. *Chemical Review* **1995**, v.99, p.7626.

LU, M. C.; ROAM, G. D.; CHEN, J. N.; HUANG, C. P. Photocatalytic oxidation of dichlorvos in the presence of hydrogen peroxide and ferrous ion. *Water Research* **1994**, v.30, p.29.

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

MAGNUSON, M. L.; CREED, J. T.; BROCKOFF, C. A. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **1997**, v.12, p.689.

MANDAL, B. K. & SUZUKI, K.T. Arsenic round the world: a review. *Talanta* **2002**, v.58, p.201.

MANNING, B. A.; MARTENS, D. A. Speciation of Arsenic(III) and Arsenic(V) in Sediment Extracts by High-Performance Liquid Chromatography-Hydride Generation Atomic Absorption Spectrophotometry. *Environmental Science & Technology* **1997**, v.31, p.171.

MANSILLA, H. D.; CORNEJO, L.; LARA, F.; YÁNEZ, J.; LIZAMA, C.; FIGUEROA, L. Remoción de Arsénico de Aguas del Rio Camarones, Arica, Chile. Remoción de Arsénico Asistida por Luz Solar en Comunidades Rurales de América Latina. Proyecto OEA AE 141/2001, **2003**, p.35.

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

MATSUNAGA, T. & OKOCHI, M. TiO₂-Mediated photochemical disinfection of escherichia-coli using optical fibers. *Environmental Science Technology* **1995**, v.29, p.501.

MATTHEWS, R. W. Photooxidative degradation of coloured organics in water using supported catalysts. TiO₂ on sand. *Water Research* **1991**, v.25, p.1169.

MATTHEWS, R. W. & MCEVOY, S. R. Destruction of phenol in water with sun, sand, and photocatalysis. *Solar Energy* **1992**, v.49, p.507.

MASTEN, S. J.; DAVIES, S. H. R. The use of ozonation to degrade organic contaminants in wastewaters. *Environmental Science & Technology* **1994**, v.28, p.A180.

MICARONI, R. C. C. M.; BUENO, M. I. M. S.; TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. Advanced oxidative processes and simple photolysis in decomposition of acetonitrile: Water residues. *Abstracts Papers American Chemistry Society* **2002**, v.224, p.81.

MILLER, J. C. & MILLER, J. N. *Estatística para Química Analítica* 2^a ed., Wilmington, Addison-Wesley Iberoamericana, **1993**.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria nº 518, de 25 de março de 2004, Brasília, **2004**.

MUKHERJEE, S.C.; RAHMAN, M. M.; CHOWDHURY, U. K.; SENGUPTA, M. K.; LODH, D.; CHANDA, C. R.; SAHA, K. C.; CHAKRABORTI, D. Neuropathy in arsenic toxicity from groundwater arsenic contamination in West Bengal, India. *Journal of Environmental Science & Health. Part A-Toxic/Hazard. Substances. & Environmental Engineering* **2003**, v.38, p.165.

NOGUEIRA, R. F. P. & JARDIM, W. F. Photodegradation of methylene blue: Using solar light and semiconductor (TiO₂). *Journal of Chemical Education* **1993**, v.70, p.861.

NOGUEIRA, R. F. P. & JARDIM, W. F. TiO₂-fixed-bed reactor for water decontamination using solar light. *Solar Energy* **1996**, v.56, p.471.

NOGUEIRA, R. F. P. & JARDIM, W. F. Heterogeneous photocatalysis and its environmental applications. *Quimica Nova* **1998**, v.21, p.69.

NOGUEIRA, R. F. P. & GUIMARÃES, J. R. Photodegradation of dichloroacetic acid and 2,4-dichlorophenol by ferrioxalate/H₂O₂ system. *Water Research* **2000**, v.34, p.895.

NIELSEN, S. & HANSEN, E. H. Determination of As(III) and As(V) by flow injection-hydride generation-atomic absorption spectrometry via on-line reduction of As(V) by KI. *Analytica Chimica Acta* **1997**, v.343, p.5.

OLIVEIRA, M. C.; NOGUEIRA, R. F. P.; NETO, J. A. G.; JARDIM, W. F.; ROHWEDDER, J. J. R. Sistema de Injeção em Fluxo Espectrofotométrico para Monitorar Peróxido de Hidrogênio em Processo de Fotodegradação por Reação Foto-Fenton. *Quimica Nova* **2001**, v.24, p.188.

OHTANI, B.; ZHANG, S.; HANDA, J.; KAJIWARA, H.; NISHIMOTO, S.; KAGIYA, T. Photocatalytic activity of titanium(IV) oxide prepared from titanium(IV) tetra-2-propoxide: reaction in aqueous silver salt solutions. *Journal of Photochemical and Photobiology A: Chemistry* **1992**, v.64, p.223.

PACEY, G. E. & FORD, J. O.; Arsenic speciation by ion-exchange separation and graphite-furnace atomic-absorption spectrophotometry. *Talanta* **1981**, v.28, p.935.

PEREIRA, M. S. S.; GUIMARÃES, J. R.; RATH, S.; FOSTIER, A. H. Remoção de arsênio de águas contaminadas das cidades de Ouro Preto e Mariana utilizando processos oxidativos avançados. 28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Poços de Caldas – MG, 30/05 a 02/06/2005, Livro de Resumos, AB-039.

PETTINE, M.; CAMPANELLA, L.; MILLERO, F.J.; Arsenite oxidation by H_2O_2 in aqueous solutions. *Geochimica & Cosmochimica Acta* **1999**, v.63, p.2727.

PILLAI, A., SUNITA, G.; GUPTA, V. K. A new system for the spectrophotometric determination of arsenic in environmental and biological samples. *Analytica Chimica Acta* **2000**, v.408, p.111.

PINILLOS, S. C.; ASENSIO, J. S.; BERNAL, J. G. Simultaneous determination of arsenic, antimony and selenium by gas-phase diode array molecular absorption spectrometry, after preconcentration in a cryogenic trap. *Analytica Chimica Acta* **1995**, v.300, p.321.

PIZARRO, I.; GÓMEZ, M.; CÂMARA, C.; PALACIOS, M. A. Arsenic speciation in environmental and biological samples: Extraction and stability studies. *Analytica Chimica Acta* **2003**, v.495, p.85.

PLAMBECK, J. A. *Electroanalytical Chemistry – Basic, Principle and Application*. New York, John Willey & Sons, **1982**.

PRUDEN, A. L. & OLLIS, D.F. Degradation of chloroform by photoassisted heterogeneous catalysis in dilute aqueous suspensions of titanium-dioxide. *Environmental Science & Technology* **1983**, v.17, p.628.

QUINÁIA, S. P. & ROLLEMBERG, M. C. E. Selective reduction of arsenic species by hydride generation-atomic absorption spectrometry Part 1. reduction media. *Journal of Brazilian Chemical Society* **1997**, v.8, p.349.

RAHMAN, M. M.; MANDAL, B. K.; CHOWDHURY, T. R.; SENGUPTA, M. K.; CHOWDHURY, U. K.; LODH, D.; CHANDA, C. R.; BASU, G. K.; MUKHERJEE, S. C.; SABA, K. C.; CHAKRABORTI, D. Arsenic Groundwater Contamination and Sufferings of People in North 24-Parganas, One of the Nine Arsenic Affected Districts of West Bengal, India. *Journal of Environmental Science & Health. Part A-Toxic/Hazard Substances & Environmental Engineering* **2003**, v.38, p.25.

RAWLLINS, B. G.; WILLIAMS, T. M.; BREWARD, N.; FERPOZZI, L.; FIGUEIREDO, B. R.; BORBA, R. P. *Preliminary investigation of mining-related arsenic contamination in the provinces of Mendoza and San Juan (Argentina) and Minas Gerais State (Brazil)*. **1997**. British Geological Survey. Technical Report WC/97/60, 25p.

ROBERTS, L. C.; HUG, S.J.; RUETTIMANN T.; BILLAH, M.; KHAN, A. W.; RAHMAN, M. T. Arsenic removal with iron(II) and iron(III) in waters with high silicate and phosphate concentrations. *Environmental Science & Technology*, **2001**, v.38, p.307.

RUSSEVA, E.; HAZEVOV, I.; DETCHEVA, A. Arsenic speciation in wastewaters by extraction chromatography followed by atomic-absorption spectrometry. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* **1993**, v.347, p.320.

RYU, J. & CHOI, W. Effects of TiO₂ surface modifications on photocatalytic oxidation of arsenite: The role of superoxides. *Environmental Science & Technology* **2004**, v.38, p.2928.

SALIMI, A.; HYDE, M. E.; BANKS, C. E.; COMPTON, R.G. Boron doped diamond electrode modified with iridium oxide for amperometric detection of ultra trace amounts of arsenic(III). *Analyst* **2004**, v.129, p.9.

SADANA, R. S.; Determination of arsenic in the presence of copper by differential pulse cathodic stripping voltammetry at a hanging mercury drop electrode. *Analytical Chemistry* **1983**, v.55, p.304.

SERPONE, N.; LAWLESS, D.; DISDIER, J.; HERMAN, J. M. Spectroscopic, photoconductivity and photocatalytic studies of TiO₂ colloids – naked and with the lattice doped with Cr³⁺, Fe³⁺ and V⁵⁺ cations. *Langmuir* **1994**, v.10, p.643.

SIMENOVA, P. P. & LUSTER, M.I. Arsenic and arteriosclerosis. *Toxicology Applied Pharmacology* **2004**, v.198, p.444.

SCHAUMLOFFEL, D. & NEIDHART, B. A fia-system for As(III)/As(V)-determination with electrochemical hydride generation and AAS-detection. *Fresenius Journal Analytical Chemistry* **1996**, v.354, p.866.

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

SUN, Y. C.; MIERZWA, A.; YAGNG, M. H. New method of gold-film electrode preparation for anodic stripping voltammetric determination of arsenic (III and V) in seawater. *Talanta* **1997**, v.44, p.1379.

SUN, B. & SMIRNIOTIS, P.G. Interaction of anatase and rutile TiO₂ particles in aqueous photooxidation. *Catalysis Today* **2003**, v.88, p.49.

TAMARI, Y.; YAMAMMOTO, N.; TSUJI, H.; KUSAKA, Y. Thorium coprecipitation method for spectrophotometric determination of arsenic(III) and arsenic(V) in groundwaters. *Analytical Science* **1989**, v.5, p.481.

TOURNASSAT, C.; CHARLET, L.; BOSBACH, D.; MANCEAU, A. Arsenic(III) oxidation by birnessite and precipitation of manganese(II) arsenate. *Environmental Science & Technology* **2002**, v.36, p.493.

TRAPIDO, M.; VERESSININA, Y.; KALLAS, J. Degradation of aqueous nitrophenols by ozone combined with UV-radiation and hydrogen peroxide. *Ozone-Science Engineering* **2001**, v.23, p.333.

VAN LOON, J. & BAREFOOT, R. R. Overview of analytical methods for elemental speciation. *Analyst* **1992**, v.117, p.563.

WANG, J. *Stripping analysis – principles, instrumentation and applications*. Florida, VCH Publishers, Inc. **1985**.

WANG, J. W.; BEJAN, D.; BUNCE, N. J. Removal of arsenic from synthetic acid mine drainage by electrochemical pH adjustment and coprecipitation with iron hydroxide. *Environmental Science & Technology*, **2003**, v.37, p.4500.

WHO. Guidelines for Drinking Water Quality: Recommendations, vol. 1. World Health Organization, Geneva, **1993**.

WILLIAMS, R. Becquerel photovoltaic effect in binary compounds. *Journal of Physical Chemistry* **1960**, v.32, p.1505.

WONG, J. C. S.; LINSEBIGLER, A.; LU, G.; FAN, J.; YATES, J. T. Jr. Photooxidation of CH₃CL on TiO₂(110) single-crystal and powered TiO₂ surfaces. *Journal of Physical Chemistry* **1995**, v.99, p.335.

WONG, W. K. & MALATI, M. A. Doped TiO₂ for solar-energy applications. *Solar Energy* **1986**, v.36, p.163.

YANG, H.; LIN, W. Y.; RAJESHWAR, K. Homogeneous and heterogeneous photocatalytic reactions involving As(III) and As(V) species in aqueous media. *Journal of Photochemical & Photobiology A: Chemistry* **1999**, v.123, p.137.

YU, W. H.; HARVEY, C. M.; HARVEY, C. F. Arsenic in groundwater in Bangladesh: A geostatistical and epidemiological framework for evaluating health effects and potential. *Water Resourch Researche*, **2003**, v.39, p.1146.

YU, M. & LIU, G. Determination of trace arsenic, antimony, selenium and tellurium in various oxidation states in water by hydride generation and atomic-absorption spectrophotometry after enrichment and separation with thiol cotton. *Talanta* **1983**, v.30, p.265.

ZHANG, Z.; LIU, H.; ZHANG, H. Simultaneous cathodic stripping voltammetric determination of Hg, Co, Ni and Pb by mixed binder carbon paste electrode containing dimethylglyoxime. *Analytica Chimica Acta* **1996**, v.333, p.119.

ZHANG, H.; MA, D. S.; HU, X. X. Arsenic pollution in groundwater from Hetao Area, China *Environmental Geology* **2002**, v.41, p.638.