

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

ERITON CÁCIO RUFINO SEÁRA

**OXIDAÇÃO DE ARSÊNIO VIA PROCESSO DE FOTOCATÁLISE
HETEROGÊNEA**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

PONTA GROSSA

2016

ERITON CÁCIO RUFINO SEÁRA

**OXIDAÇÃO DE ARSÊNIO VIA PROCESSO DE FOTOCATÁLISE
HETEROGÊNEA**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado como requisito parcial à
obtenção do título de Bacharel em
Engenharia Química, do Departamento de
Engenharia Química, da Universidade
Tecnológica Federal do Paraná

Orientadora Profa. Dra. Giane Gonçalves
Lenzi

PONTA GROSSA

2016



TERMO DE APROVAÇÃO

Oxidação de arsênio via processo de fotocatalise heterogênea
por

Eriton Cácio Rufino Seara

Monografia apresentada no dia 08 de novembro de 2016 ao Curso de Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Ponta Grossa. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho _____ (aprovado, aprovado com restrições ou reprovado).

Prof. Dr. Eduardo Sidnei Chaves

UTFPR

Prof. Dr. Wagner Eduardo Richter

UTFPR

Prof. Dra Giane Gonçalves Lenzi

UTFPR

Orientadora

Profa. Dra. Priscilla dos Santos Gaschi Leite
Responsável pelo TCC do Curso de Engenharia Química

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus por sempre me prover forças e que me permita sempre utilizar minha profissão em benefício da vida e da sociedade.

A minha orientadora Giane Lenzi, pela confiança em meus trabalhos, orientação, conselhos, seriedade e amizade.

A minha família, pelo amor, incentivo e apoio em todos os momentos. Em especial a minha mãe Eva de Cácia por sempre me apoiar e me educar, ensinando-me o valor do trabalho e dedicação, e o compromisso como uma sociedade melhor.

A minha namorada Joseane Ruivo, por todo seu amor e cumplicidade, por dedicar sua atenção a tantas vezes que precisei e por estar ao meu lado em todos os momentos.

Ao professor Eduardo Chaves e em especial a Klaiani Fontana, a quem literalmente devo a realização deste trabalho. Muito obrigado pela paciência no ensino, pelo compartilhamento de informações e pela parceria.

A UTFPR e a sociedade. Espero poder retribuir todo o aprendizado ao longo desses anos.

RESUMO

SEARA, Eriton Cácio Rufino. **Oxidação de arsênio via processo de fotocatalise heterogênea**. 2016. 44. Trabalho de Conclusão de Curso Bacharelado em Engenharia Química - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2016.

A contaminação de águas por arsênio inorgânico e seus compostos constitui um problema ambiental grave em diferentes regiões do Brasil e do mundo. As principais fontes de contaminação podem provir tanto de maneira natural a partir da formação geológica das rochas, ou de maneira antrópica, a partir de atividades como mineração. Há diversas regiões no Brasil e no mundo que possuem água superficial ou subterrânea com concentração de arsênio total acima do permitido pela legislação internacional. A intoxicação humana por arsênio pode levar a morte ou conduzir a inúmeras doenças crônicas ou agudas. A Portaria 518/2004 - Ministério da Saúde) e (Resolução 357/2005 - CONAMA) estabelece uma concentração máxima de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ para água potável. Nesse sentido, este trabalho trata experimentalmente o processo de oxidação via fotocatalise heterogênea utilizando o catalisador TiO_2 em suspensão e posterior remoção por precipitação com FeCl_3 . Os experimentos de fotocatalise demonstraram pouca ou nenhuma influência do pH frente a eficiência oxidativa total, em paralelo, a remoção por adsorção de As(III) no catalisador se mostrou pouco efetiva para baixas massas de catalisador, o que vai de acordo com o já encontrado na literatura. Os resultados mostraram também que a fotólise obteve eficiência oxidativa muito considerável, alcançando 88,5% de oxidação, em contraste as eficiências de fotocatalise de 93,2%, 93,5%, 95,0%, 98,5% para as respectivas concentrações de 0,1, 0,5, 1,0 e 2,0 g L^{-1} de TiO_2 . As diferentes formas do TiO_2 também foram testadas e apresentaram eficiência de oxidação final muito próximas, com diferença de 6,7% do TiO_2 rutilo, calcinado a 350C, para comercial, sem calcinação, da maneira como foi recebida. Nos testes de reciclo da massa de catalisador, pode-se perceber a influência da geração e saturação de As(V) na suspensão, que além de ser acidificada teve perda oxidativa de 93% para 50% em quatro reutilizações da mesma massa de catalisador. De maneira análoga, os ciclos de fotólise apresentaram uma perda de 89,2% para 29,5% de eficiência oxidativa, além também, da acidificação do sistema devido as espécies de As(V) em saturação no meio. Por fim, os experimentos de remoção do arsênio previamente oxidado por precipitação com FeCl_3 se caracterizaram bastante efetivos, fornecendo uma concentração de arsênio residual total abaixo da legislação, com a adição de menos de 4 mg L^{-1} de agente precipitante. Esses resultados fornecem um melhor entendimento do processo fotooxidativo do arsênio para aplicações na descontaminação de águas contaminadas.

Palavras-chave: Oxidação Arsênio. Fotocatálise heterogênea. Fotólise.

ABSTRACT

SEARA, Eriton Cácio Rufino. **Arsenic oxidation via heterogeneous photocatalysis process**. 2016. 44. Term Paper of Bachelor Chemical Engineering - Federal Technology University - Parana. Ponta Grossa, 2016.

Contamination of water by inorganic arsenic and its compounds is a serious environmental problem in different regions of Brazil and the world. The main sources of contamination can come from both natural forms, from the geological formation of rocks, and anthropic form, from activities such as mining. Several regions in Brazil and in the world have surface water or groundwater with a total arsenic concentration higher than permitted by international law. Human poisoning by arsenic can lead to death or lead to numerous chronic or acute diseases. Ordinance 518/2004 - Ministry of Health) and (Resolution 357/2005 - CONAMA) establishes a maximum concentration of $10 \mu\text{g L}^{-1}$ for drinking water. Thus, this work aims to study the oxidation process via heterogeneous photocatalysis and subsequent removal via addition of precipitant. The photocatalysis experiments showed little or no influence of the pH in the total oxidative efficiency, in parallel, the removal by adsorption of As (III) in the catalyst shown to be ineffective for low catalyst masses, which is in agreement with data found in the literature. The results in this work also showed that the photolysis obtained very good oxidative efficiency, reaching 88.5% oxidation, in contrast to photocatalysis efficiencies of 93.2%, 93.5%, 95.0%, and 98.5% for the respective concentrations of 0.1, 0.5, 1.0 and 2.0 g L^{-1} of TiO_2 . The different forms of TiO_2 were also tested and showed very close final oxidation efficiency, with a difference of 6.7% of rutile TiO_2 , calcined at 350°C , front to commercial version, without calcination, as received. In the tests of recycle of the catalyst mass, it is possible to observe and influence of the generation and saturation of As(V) in the suspension, which in addition is acidified and has oxidative loss from 93% to 50% in four reuses of the same catalyst mass. Similarly, the photolysis cycles showed a loss of 89.2% to 29.5% of oxidative efficiency, as well as acidification of the system due to saturation of As(V) species in the medium. Finally, the experiments of removal of arsenic previously oxidized by precipitation with FeCl_3 were very effective, providing a total residual arsenic concentration below the legislation, with the addition of less than 4 mg L^{-1} of precipitating agent. These results provide a better understanding of arsenic photo oxidative process, applied in water decontamination.

Keywords: Arsenic oxidation. Heterogeneous photocatalysis. Photolysis

LISTA DE ACRÔNIMOS

OMS	Organização Mundial da Saúde
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
SORAS	Oxidação Solar e Remoção de Arsênio

LISTA DE ABREVIACÕES

AsO_3^{3-}	Íon arsenito
AsO_4^{3-}	Íon arsenato
CdS	Sulfeto de Cadmio
Fe(III)	Íon férrico
Fe_2O_3	Óxido de ferro
FeCl_3	Cloreto de ferro
L	Litro
m^2	Metro quadrado
mg	Miligrama
mL	Mililitro
ppm	Partes por milhão
TiO_2	Dióxido de titânio
WO_3	Trióxido de tungstênio
ZnO	Oxido de zinco
ZnS	Sulfeto de zinco
μg	Micrograma

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mapa mundial com nível de risco das águas contaminadas por arsênio.....	13
Figura 2 - Representação esquemática do processo de geração de espécies químicas fotorredutoras e fotooxidativas.....	15
Figura 3 - Desenho esquemático do processo SORAS.....	17
Figura 4 - Desenho esquemático do reator fotoquímico.....	21
Figura 5 - Fluxograma de etapas experimentais.....	22
Figura 6 - Influência do pH.....	26
Figura 7 - Fotólise, fotocatalise e adsorção.....	28
Figura 8 - Fotocatálise com diferentes concentrações de catalisador e fotólise.....	30
Figura 9 - Concentração de catalisador e tempo necessário para se adquirir a eficiência máxima de oxidação.....	32
Figura 10 - Oxidação para diferentes fotocatalisadores.....	33
Figura 11 - Oxidação do As(III) de acordo com o reciclo do catalisador.....	35
Figura 12 - Ensaio de proveta. Perfil de sedimentação da suspensão A.....	36
Figura 13 - Oxidação de As(III) para ciclos de fotólise.....	37
Figura 14 - Influência da concentração de Fe(III) na remoção de arsênio.....	38

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
2 OBJETIVOS.....	12
2.1 OBJETIVO GERAL	12
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
3 REFERENCIAL TEÓRICO.....	13
3.1 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA	14
3.3 TECNOLOGIAS DE REMOÇÃO DE ARSÊNIO	16
4 METODOLOGIA	19
4.1 INSTRUMENTAÇÃO	19
4.1.1 Espectrômetro de Absorção Atômica.....	19
4.1.2 Medidor de pH.....	19
4.1.3 Reator Fotoquímico.....	20
4.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	21
4.3 REAGENTES E SOLUÇÕES.....	22
4.4 DESCRIÇÃO DOS ENSAIOS	22
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
5.1 INFLUÊNCIA DO pH	25
5.2 ADSORÇÃO E FOTÓLISE	26
5.3 Concentração do catalisador.....	28
5.4 ESTRUTURA DO CATALISADOR.....	32
5.5 AVALIAÇÃO DE RECICLO	33
5.6 COAGULAÇÃO E PRECIPITAÇÃO PARA REMOÇÃO DE ARSÊNIO	37
6 CONCLUSÃO	39

1 INTRODUÇÃO

A contaminação de águas por arsênio tem se mostrado como um problema sanitário, com graves riscos à saúde humana, em diferentes regiões do Brasil e do mundo. Suas fontes de contaminação podem provir da formação geológica local, ou de fontes antrópicas, a partir de atividades da indústria madeireira, pesticidas agrícolas, mineração e metalurgia. O caso histórico mais preponderante ocorreu em Bangladesh, na década de 1970, quando o governo começou a utilizar águas subterrâneas para o abastecimento da população, sendo que o substrato subterrâneo do país é rico em arsênio. Como consequência, milhares de pessoas sofrem de arsenicose até os dias atuais.

Atualmente, a concentração máxima de arsênio recomendada pela Organização Mundial da Saúde (OMS) e regulamentada em território brasileiro para águas potáveis é de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ (Portaria 518/2004-Ministério da Saúde), sendo o mesmo valor para águas de superfície e subterrânea, por meio da Portaria 357/2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente -CONAMA.

No Brasil, existem regiões de formações rochosas com depósitos auríferos sulfetados, constituindo-se uma fonte natural de contaminação de águas por arsênio (PEREIRA, 2005). No estado de Minas Gérias, no Quadrilátero Ferrífero, esta situação se agrava ainda mais devido à grande e histórica atividade mineradora da região, que de acordo com Borba et al. (2003) foram detectadas concentrações de até $2980 \mu\text{g L}^{-1}$, valores muito superiores ao regulamentado pela legislação vigente. Na região do Vale do Ribeira, abrangendo os estados do Paraná e São Paulo, devido a formação geológica e questões de mineração do século 20, também foram detectadas variações nas concentrações de arsênio em águas naturais. Situação similar ocorre em Santana no estado do Amapá, como relatado por estudos de Borba et al. (2004).

A contaminação de recursos hídricos por arsênio tem manifestado uma preocupação de saúde pública desde as últimas décadas. O hidroarsenismo, águas naturais poluídas por arsênio, já afetou mais de 40 milhões de pessoas no mundo todo, de acordo com dados mostrados pela Organização Mundial de Saúde, e constitui-se como um problema sanitário internacional. A intoxicação humana por arsênio, denominada de arsenicose, pode conduzir a doenças crônicas ou agudas, de

natureza cutânea, perturbações neurológicas, disfunções cardiovasculares e hematológicas, câncer entre outras (CHIU et al., 2004).

A necessidade de novas tecnologias para o tratamento de águas contaminadas por diferentes xenobióticos tem se mostrado em grande evidência, visto que os tratamentos convencionais não conseguem descontaminar de maneira eficiente e com baixo custo contaminantes que exigem uma maior complexidade para a sua remoção. Elementos de potencial tóxico mais elevado, como o arsênio, geralmente estão presentes em concentrações mais baixas na maioria dos recursos hídricos, mas mesmo assim, apresentam-se como um grave risco devido a sua alta toxicidade (CHIU et al., 2004).

A fotocatalise heterogênea tem demonstrado excelentes resultados para a descontaminação e desinfecção de contaminantes orgânicos, inorgânicos e biológicos, em fase aquosa e até mesmo em fase gasosa. As reações de oxirredução, iniciadas pela incidência de luz sob a superfície do fotocatalisador, têm a capacidade de reagir com uma vasta gama de contaminantes. Há diversos estudos na literatura, em sua maioria relatando a degradação de compostos orgânicos, modelando os mecanismos químicos e comprovando a eficiência de desinfecção de xenobióticos. Visto isso, levanta-se uma problemática. A descontaminação de águas, com teor de arsênio acima do limite permitido pela legislação vigente, é possível levando em conta aspectos técnicos via fotocatalise heterogênea?

Frente a este cenário, faz-se essencial o estudo e o entendimento da oxidação fotocatalítica do arsênio e a sua caracterização de remoção efetiva, pois são de suma importância para o *scale-up* de um processo alternativo de tratamento de água via fotocatalise heterogênea. Esse estudo se faz essencial para o *design* e implementação em outras escalas, como escala de planta piloto possibilita a análise dos gargalos e parâmetros essenciais de controle de processo, e assim, consegue-se relatar a viabilidade deste processo, a fim de garantir a qualidade da água potável, livre de arsênio e pronta para o consumo.

Neste contexto, este trabalho tem por objetivo caracterizar em laboratório a oxidação do arsênio utilizando o fotocatalisador dióxido de titânio em suspensão, avaliando o efeito do seu reuso na sua atividade fotocatalítica, assim como a efetividade de remoção do arsênio oxidado via adição de agente precipitante.

2 OBJETIVOS

Nesta seção se apresentará os objetivos geral e específico do trabalho.

2.1 OBJETIVO GERAL

Analisar a oxidação do arsênio em solução aquosa via processo de fotocatalise heterogênea, empregando radiação artificial e o fotocatalisador TiO_2 em suspensão, para posterior remoção do arsênio oxidado por adição de agente precipitante.

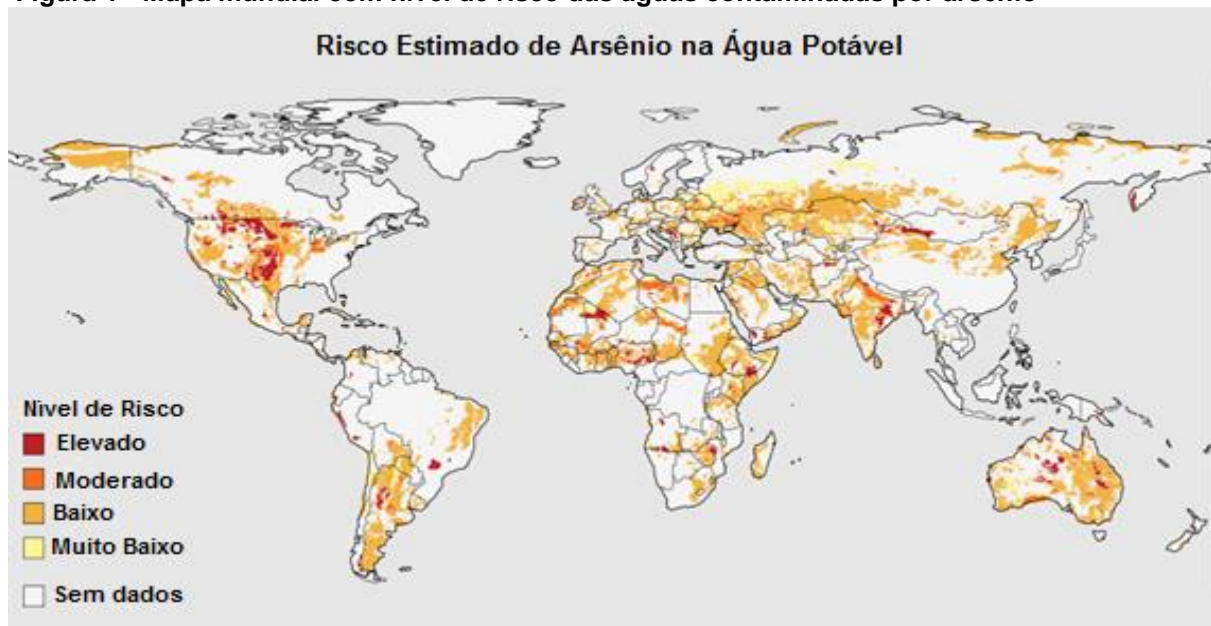
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar, em estado otimizado, o pH e a concentração de catalisador;
- Obter a eficiência de fotocatalise e realizar comparativo com a fotólise;
- Determinar a eficiência das diferentes formas de TiO_2 ;
- Relatar e influência no sistema de reciclos de fotocatalise e ciclos de fotólise;
- Determinar a eficiência de remoção de arsênio via adição de FeCl_3 .

3 REFERENCIAL TEÓRICO

Conforme pode-se observar no mapa da Figura 1, o hidroarsenismo se configura como um problema sanitário mundial, o qual é estimado pela OMS que 200 milhões de pessoas em todo o mundo estão expostas a concentrações de arsênio na água potável que excedem o limite recomendado de $10 \mu\text{g L}^{-1}$.

Figura 1 - Mapa mundial com nível de risco das águas contaminadas por arsênio



Fonte: Schwarzenbach et al. (2010)

A contaminação dos mananciais pode se apresentar como um problema de fonte difusa ou pontual. Para águas subterrâneas, as fontes difusas são as contaminações provindas da formação geológica do local, ou seja, o contato água - solo e água - rocha, e difuso para águas superficiais, como atividades de mineração, agrícolas, pesticidas e geotérmica. Já para fontes pontuais tem-se basicamente a contaminação provinda de rejeitos e efluentes industriais (BORBA *et al.*, 2004).

Vale ressaltar que a situação das regiões com formação geológica já preponderante para a contaminação das águas com arsênio pode ser bastante agravada pela atividade mineradora do local, o qual é o caso característico de diversas regiões dos Estados Unidos e algumas do Brasil, como a região do Quadrilátero Ferrífero em Minas Gerais e do Vale do Ribeira no Paraná. Os principais estudos de levantamento de águas contaminadas por arsênio no Brasil, apresentados por Borba *et al.* (2004) indicando a localidade, mostram quem as regiões do Vale do Ribeira,

abordando os estados de São Paulo e Paraná, assim como a região de Santana, no estado de Amapá, apresentam em águas superficiais concentrações na faixa de 50 $\mu\text{g L}^{-1}$. Já para a região do Quadrilátero Ferrífero em Minas Gerais, em amostras de águas de fontes naturais nas proximidades de minas e de depósitos de rejeitos apresentaram concentrações de até 350 $\mu\text{g L}^{-1}$. Um dado mais agravante ainda, são as concentrações encontradas nas urinas da população local, que ficaram na faixa de 25 $\mu\text{g L}^{-1}$ a 40 $\mu\text{g L}^{-1}$, valores os quais não se pode descartar efeitos nocivos à saúde.

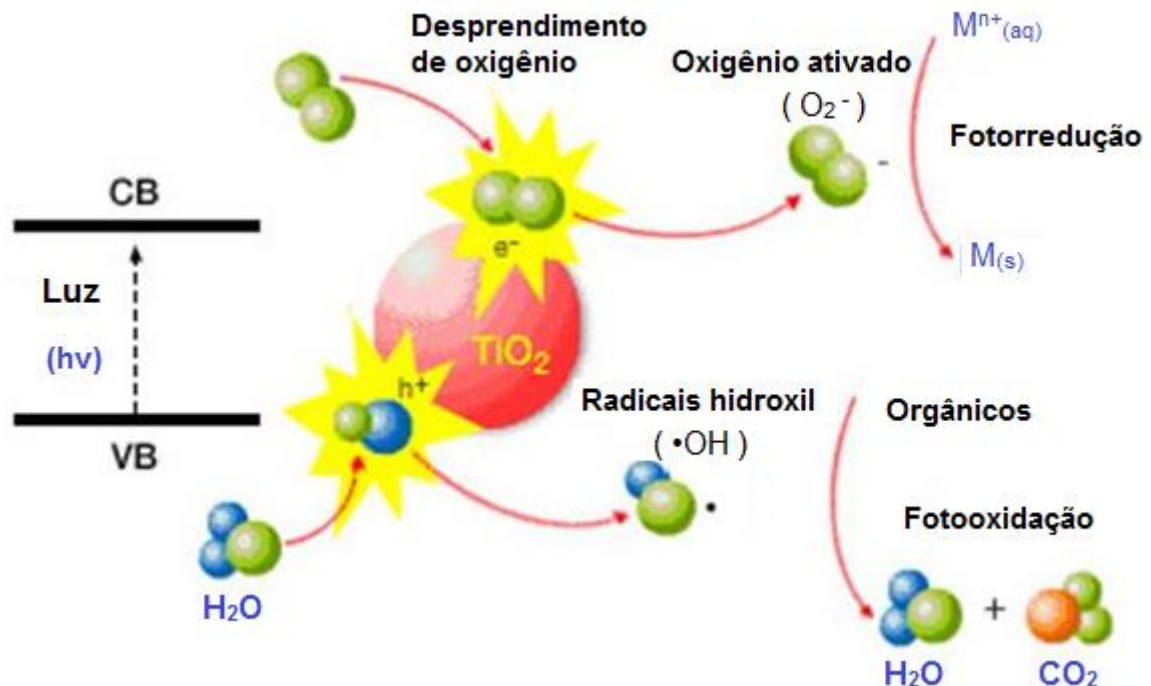
As localidades apontadas por Borba *et al.* (2004) configuram apenas algumas das principais localidades já estudadas e documentadas no território brasileiro, entretanto, existem diversas outras localidades identificadas com fontes pontuais de poluição por arsênio, como nas regiões do Rio Itapicuru na Bahia, Crixás em Goiás, Paracatu em Minas Gerais, regiões de Santa Catarina e Rio Grande do Sul devido as atividades de mineração de carvão, e regiões do nordeste do Estado de Rondônia (BORBA *et al.*, 2004).

3.1 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

A fotocatalise heterogênea foi descoberta em pesquisas com células fotoeletroquímicas, na década de 1970, em estudos com foco na produção de combustíveis. Somente na década de 1980, foi relatado os primeiros indícios de sua utilização para a degradação de contaminantes orgânicos em solução aquosa (PEREIRA, 2005, p. 83).

A fotocatalise se baseia na ativação, via incidência de luz, de um semicondutor, usualmente o TiO_2 . Ao absorver energia em forma de fótons, pode ocorrer a promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução, caso esta energia seja superior a energia da “bandgap”, a qual é a denominação para a região entre as bandas de valência e de condução. A diferença de potencial existente nesta região é suficiente para gerar, a partir das moléculas de água e oxigênio presentes no meio, espécies radicalares extremamente reativas como ($\cdot\text{OH}$, $\text{O}_2\cdot^-$, $\text{HO}_2\cdot$), os quais fotooxidam e/ou fotorreduzem os diferentes contaminantes presentes (PEREIRA, 2005, p. 84). A Figura 2 demonstra estes mecanismos de forma esquemática, ocorrendo a partir de uma partícula de TiO_2 .

Figura 2 - Representação esquemática do processo de geração de espécies químicas fotorredutoras e fotooxidativas



Fonte: Tavares (2009)

Uma vantagem da fotocatalise heterogênea é que o início da reação, como representado na Figura 2 pela radiação incidente, pode ser via radiação solar, como vários estudos tem demonstrado, isso viabiliza este processo para regiões com pouca ou nenhuma energia elétrica e diminui os custos com gastos energéticos.

3.2 DIÓXIDO DE TITÂNIO

Entre os semicondutores mais conhecidos, como o TiO_2 , CdS , ZnO , WO_3 , ZnS , Fe_2O_3 , o TiO_2 , mais comumente, titânia, é o fotocatalisador mais promissor e o mais amplamente estudado (PEREIRA, 2005, p. 86). As suas características de não toxicidade e de apresentar estabilidade química e fotoquímica em uma ampla faixa de pH, tornam-no um composto robusto e versátil, de alto potencial de aplicação em sistemas de engenharia.

O TiO_2 apresenta-se em três formas alotrópicas, anatase, rutilo e brookite, sendo as duas primeiras as mais usuais. Ele apresenta uma capacidade efetiva de oxidação e redução da matéria orgânica e de metais quando exposto a luz ultravioleta. Apresenta uma área superficial em torno de $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, o que explica sua alta fotoatividade. A titânia ainda se apresenta como um composto seguro, a qual ainda

demonstra empregabilidade para tratamento de contaminantes orgânicos, inorgânicos e biológicos, tanto em fase aquosa quanto gasosa (PEREIRA, 2005, p. 86).

O espectro de absorção do catalisador pode ser um uma limitação do rendimento do processo. A radiação deve incidir na superfície da titânia, que ao absorver um fóton, faz com que o elétron se excite para a banda de condução (e^-_{CB}) gerando um buraco positivo na banda de valência (h^+_{VB}), conforme a equação 1:



A fim de diminuir esta possível limitação do processo é necessário garantir que a amostra absorva grande parte ou toda radiação UV, o que ocorre mais facilmente quando a matriz é água e sem adição de corantes ou compostos colorados (PELAEZ *et al.*, 2012).

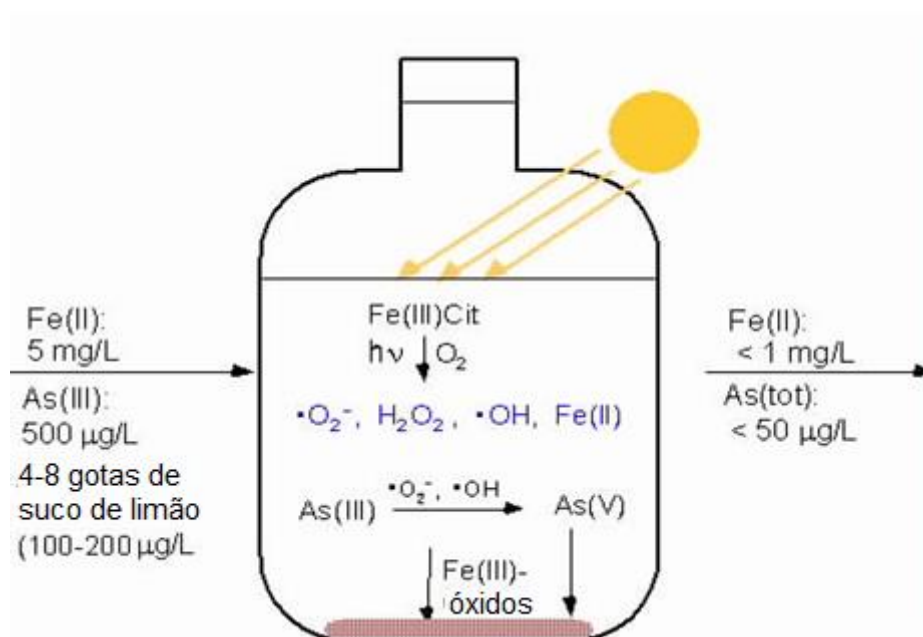
Pode-se encontrar na literatura diversos trabalhos comprovando a eficiência de degradação de moléculas orgânicas, inorgânicas e até mesmo biológicas, provando assim, também, um nível de atividade bactericida (SPASIANO *et al.*, 2015).

3.3 TECNOLOGIAS DE REMOÇÃO DE ARSÊNIO

Em pequenas comunidades que sofrem com o hidroarsenismo existe um processo relativamente difundido chamado SORAS (Solar Oxidation and Removal of Arsenic), o qual se baseia na oxidação de As(III) para As(V) por meio da adição de citrato, seguido por sua remoção que acontece pela adsorção do As(V) em óxidos e hidróxidos de ferro, seguido por sedimentação e filtração, tendo a radiação solar como fonte catalisadora de todo o processo (PEREIRA, 2005, p. 89)..

Pelo método SORAS, de acordo com Hug *et al.* (2001), obteve-se eficiências de degradação em torno de 90%, enquanto para Wegelin *et al.* (2000) eficiências de remoção entre 80% e 90%. A Figura 3 esquematiza um processo SORAS com concentração inicial de arsênio de $500 \mu\text{g L}^{-1}$ e com adição de suco de limão como fonte natural de citrato.

Figura 3 - Desenho esquemático do processo SORAS



Fonte: Hug et al. (2001)

O método SORAS se caracteriza como de fácil aplicação e boa eficiência. Entretanto, nem sempre suficiente para remover o arsênio para níveis abaixo do indicado pela OMS. Conforme Cunha e Duarte (2008), os métodos de oxidação solar são uma opção interessante, todavia, mais aplicáveis a sistemas de abastecimento de pequenos e médios portes, devido ao tempo de exposição ser em torno de 3 horas, ser restrito a pH 7 e eficiência de remoção de até 90%.

De acordo com Cunha e Duarte (2008), a fotocatalise heterogênea consiste numa evolução do processo SORAS, e possui grande potencial de aplicação para tratamentos de sistemas de abastecimento públicos e de sistemas para grande e médio porte. Ao empregar um catalisador mais eficiente, no caso deste trabalho o dióxido de titânio, consegue-se uma diminuição do tempo necessário de exposição à radiação UV, assim como eficiências de degradação acima de 95%, além de operar em uma faixa de pH robusta. A Tabela 1 traz, de forma resumida, uma comparação entre o método SORAS e a fotocatalise heterogênea.

Tabela 1 - Comparação entre as técnicas SORAS e fotocatalise heterogênea

Técnica	Eficiência (%)	Teor ideal de Fe(III) mg L⁻¹	pH Ótimo	Tempo de exposição (horas)
SORAS	90	7	7	3
Fotocatálise Heterogênea	> 95	5	4 - 9	< 1,5

Fonte: Cunha, Duarte (2008) – Adaptado

Há diversos estudos encontrados na literatura sobre a aplicação da fotocatalise heterogênea para a remoção de arsênio em águas. Entretanto, não foram encontrados resultados de estudos em sistemas de fluxo contínuo de operação, somente em escala laboratorial tipo batelada. Pelo estudo levantado na literatura, existem diversos sistemas de fluxo contínuo para tratamento de água e efluente via fotocatalise, entretanto, a maioria é destinado a descontaminação de moléculas e compostos orgânicos e biológicos.

4 METODOLOGIA

Nesta seção serão relatados a metodologia de pesquisa e a metodologia experimental prática.

4.1 INSTRUMENTAÇÃO

Nesta seção, será abordado os equipamentos essenciais para a realização dos experimentos e para as análises quantitativas.

4.1.1 Espectrômetro de Absorção Atômica

As análises de concentração de arsênio em todos os experimentos foram realizadas utilizando um espectrômetro de absorção atômica Perkin Elmer modelo AAnalyst 700 com sistema gerador de hidretos.

As técnicas de geração de hidreto são específicas para soluções de elementos específicos como arsênio, bismuto, germânio, índio, chumbo, antimônio, selênio, estanho, telúrio, cádmio, tálio e o cobre. A atomização de hidreto para determinação de arsênio requer o uso de borohidreto de sódio, que após preparado, a sua solução aquosa deve ser utilizada imediatamente devido a sua instabilidade (PEREIRA, 2005).

A espectrometria de absorção atômica é a técnica analítica usada para determinação qualitativa e quantitativa de diversos elementos, e em especial, os metais (SKOOG, 2002).

4.1.2 Medidor de pH

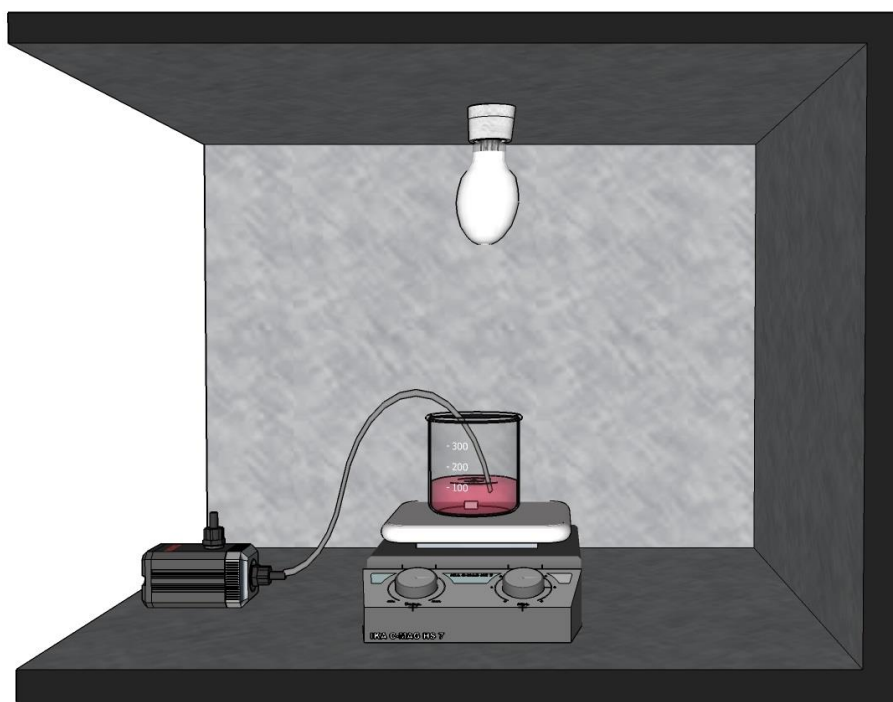
Também chamado de pHmetro, é o aparelho que mede o potencial hidrogeniônico de uma solução. Neste trabalho, será utilizado o pHmetro modelo pH-21 com eletrodo de pH HI 1110B. Este é equipado com um medidor de diferença de potencial, acoplado a um eletrodo. Este aparelho indica também a temperatura da

solução, a qual é recomendável que se realize as medições nas mesmas temperaturas para evitar diferenças nos resultados (CHANG, GOLDSBY, 2012).

4.1.3 Reator Fotoquímico

O reator consiste em um béquer inserido em uma câmara metálica fechada onde o fornecimento de irradiação é provindo de uma lâmpada de mercúrio de 250 W, sem o bulbo. Uma bomba externa fornece oxigênio para a solução e um agitador magnético fornece agitação. O béquer possui encamisamento no qual flui água para se obter uma temperatura reacional constante. Um desenho esquemático pode ser observado na Figura 4.

Figura 4 - Desenho esquemático do reator fotoquímico

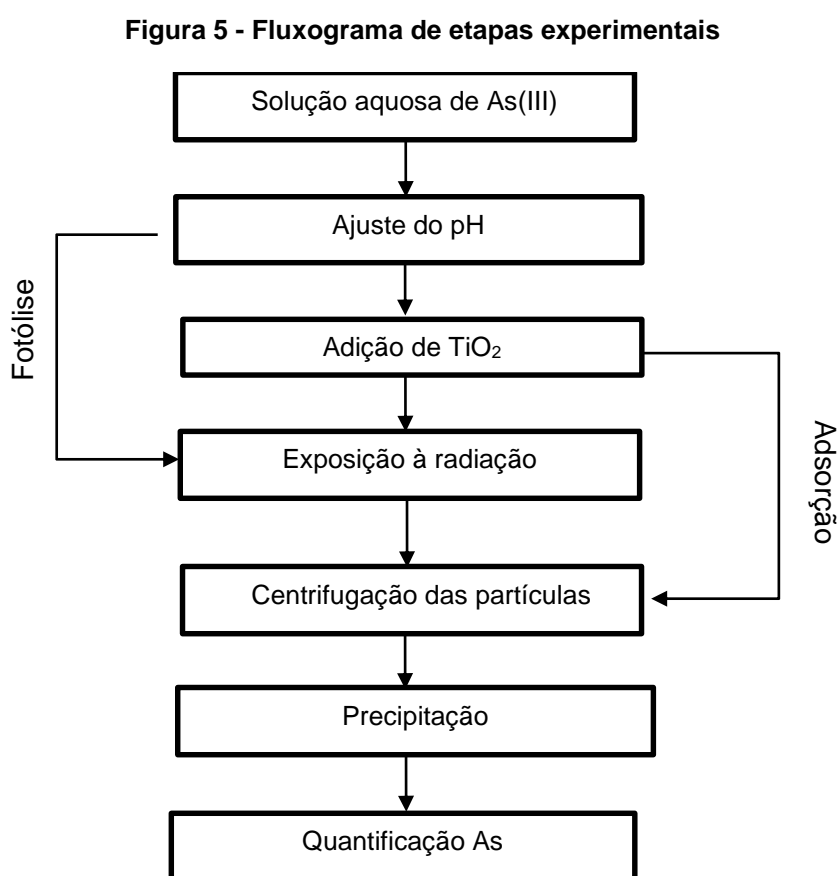


Fonte: Autoria Própria

4.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Os experimentos foram realizados em escala de bancada laboratorial, utilizando volumes de até 500 mL para cada solução tratada no reator fotoquímico.

Nos experimentos foram variados os parâmetros e obtido a sua respectiva eficiência de oxidação. A Figura 5 mostra um fluxograma básico das etapas sequenciais dos experimentos:



Fonte: Pereira (2005) - Adaptado

Parâmetros escolhidos para este estudo são:

- Variedades de TiO_2 (anatase, rutilo e comercial);
- Concentração de TiO_2 (sem catalisador (fotólise) e $0,1 \text{ g L}^{-1}$, $0,5 \text{ g L}^{-1}$, $1,0 \text{ g L}^{-1}$ e $2,0 \text{ g L}^{-1}$);
- pH do sistema (3, 7, 9);
- Quatro ciclos de fotocatalise e quatro ciclos de fotólise.

4.3 REAGENTES E SOLUÇÕES

Nesta seção serão descritos os reagentes e soluções utilizados para os experimentos.

As soluções utilizadas formam:

- Solução As_2O_3 - $220 \mu\text{g L}^{-1}$;
- NaOH - 1 mol L^{-1} ;
- HCl - 1 mol L^{-1} ;
- Solução tampão de Citrato pH 7;
- FeCl_3 - $0,1 \text{ mol L}^{-1}$;
- KI - 1 mol L^{-1} ;

4.4 DESCRIÇÃO DOS ENSAIOS

Foram realizados ensaios de obtenção do perfil de oxidação do As(III) para As(V) pela titânia em suspensão aquosa.

Para o primeiro experimento, aplicou-se o TiO_2 na forma rutilo calcinado a 350°C variando o pH do meio, posteriormente o mesmo foi feito variando a massa de catalisador.

No segundo experimento se realizou o mesmo, entretanto sem acionar a radiação, para obter dados de adsorção da titânia, e também sem catalisador com acionamento normal da radiação, realizando uma reação de fotólise.

O terceiro experimento teve como objetivo obter os perfis de oxidação das diferentes formas cristalinas do dióxido de titânio. Foram testadas as formas rutilo, anatase e comercial previamente calcinados a 350°C , para aumentar sua pureza, e também a comercial da maneira como foi recebida. Para o quarto experimento realizaram-se quatro ciclos com o dióxido de titânio comercial sem se retirar o catalisador do sistema, a fim de se obter as eficiências catalíticas para cada ciclo. Paralelamente, o mesmo foi feito para a fotólise, obtendo a oxidação para quatro ciclos. Realizou-se ensaios de sedimentação das suspensões do quarto experimento.

Por quinto, avaliou-se a remoção total de arsênio via precipitação com FeCl_3 . Cada ensaio, tem seu detalhamento prático conforme a seguir:

Experimento 1:

Foram preparadas soluções aquosas de arsênio, em água ultrapura, as quais foram usadas para todos os testes posteriores. A concentração de As(III) utilizada foi de $220 \mu\text{g L}^{-1}$. Testou-se a fotocatalise, de 90 minutos em três testes com variações de pH de 3, 7 e 9, com a concentração de catalisador (rutile calcinado) de $0,1 \text{ g L}^{-1}$. O volume utilizado foi de 500 mL cada. Cada suspensão foi preparada em um béquer, o qual foi levado ao reator fotoquímico de lâmpada de mercúrio de 250 W, sem o bulbo, onde foi mantido por 90 minutos sobre agitação magnética e com fornecimento de oxigênio. Amostras de 5 mL foram retiradas em intervalo de tempo regulares. As amostras foram centrifugadas e do sobrenadante foram retirados 1 mL, este foi adicionado à uma solução tampão, para garantir que o As(V) não se reduza para As(III). As análises de concentração do As(III) de todos os experimentos foram determinadas utilizando um espectrômetro de absorção atômica Perkin Elmer modelo AAnalyst 700 com sistema gerador de hidretos.

Experimento 2:

Duas soluções de arsênio foram utilizadas. O pH da solução foi ajustado em 7. Em uma testou-se com a concentração de catalisador (rutile calcinado) de $0,1 \text{ g L}^{-1}$, o fenômeno de adsorção, ou seja, sem acionamento da lâmpada. Na outra solução não se inseriu catalisador, colocando-a sob radiação normalmente, obtendo a reação de fotólise.

Experimento 3:

As soluções de arsênio foram preparadas como indicado no experimento 1. Em cada solução, foi adicionado o catalisador dióxido de titânio: i) na forma anatase (Aldrich), ii) na forma rutile (Aldrich), iii) comercial (Perquim), todos anteriores previamente calcinados a $350 \text{ }^\circ\text{C}$ por 3 horas, e iv) comercial (Perquim) da maneira como foi recebida. O catalisador foi utilizado na concentração de $0,1 \text{ g L}^{-1}$. O pH da solução foi ajustado em 7.

Experimento 4:

Testou-se a fotocatalise, da mesma maneira como nos experimentos anteriores, com quatro concentrações de catalisador (rutile calcinado a 350 °C), sendo elas 0,1 g L⁻¹, 0,5 g L⁻¹, 1,0 g L⁻¹ e 2,0 g L⁻¹. O pH da solução foi ajustado em 7.

Experimento 5:

Nas soluções de arsênio foi inserido titânia comercial a uma concentração de 2,0 g L⁻¹. O pH da inicial da solução foi ajustado em 7. Foram realizados quatro ciclos (A, B, C e D) de 30 minutos cada. Amostras de 5 mL foram retiradas do reator em tempos de 5, 10, 15 e 30 minutos, mais uma amostra inicial antes de se iniciar a luz de cada ciclo. Ao final de cada ciclo se adicionava 25 ml de solução concentrada de arsênio a fim de retornar à concentração inicial do componente no sistema.

Analogamente, o mesmo foi feito para a fotólise, sendo que ao final de cada ciclo se restituía a concentração inicial de As(III).

Um teste de sedimentação de proveta da solução A do ciclo da fotocatalise foi realizado, a fim de se obter o tempo de sedimentação das partículas de catalisador.

Experimento 6:

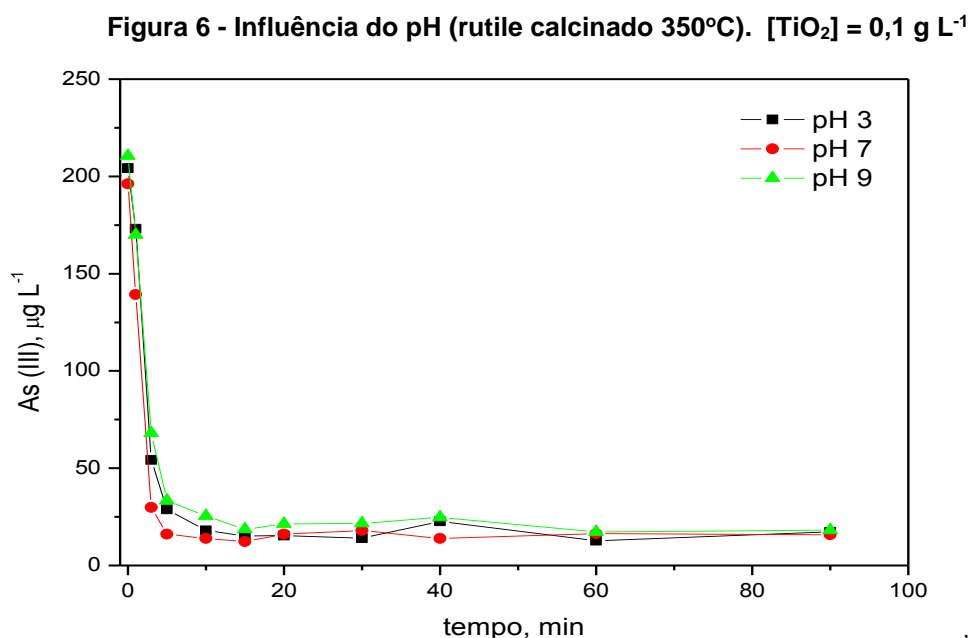
Por último, realizou-se um teste de remoção do arsênio na fase aquosa via precipitação. Utilizou-se amostras previamente oxidadas, com concentração de 0,1 g L⁻¹ e 2,0 g L⁻¹ de catalisador, e então adicionou-se FeCl₃ nas alíquotas obtendo-se de 0 até 20,0 mg L⁻¹ de concentração de Fe(III). Determinou-se para cada concentração o As total residual, por meio da adição de HCl e KI, para redução de As(V) a As(III) para leitura em absorção atômica.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados dos experimentos serão apresentados, discutidos e confrontados com dados da literatura. Estes foram alocados da forma mais lógica possível, de maneira a facilitar o entendimento de um processo de oxidação por fotocatalise.

5.1 INFLUÊNCIA DO pH

O pH ideal de trabalho precisa primeiramente ser determinado, pois este pode ter influência na adsorção e dessorção dos íons na superfície do catalisador, por consequência, influenciar na eficiência de oxidação do arsênio, visto que a adsorção do substrato na superfície de um catalisador é uma etapa determinante em uma reação catalítica. O pH do meio pode alterar a interface semicondutor/líquido, o que pode alterar também os potenciais de redox (FERREIRA, 2005). A influência da variação do pH, para a oxidação de uma mesma solução de arsênio, é apresentada na Figura 6.



Fonte: Autoria Própria

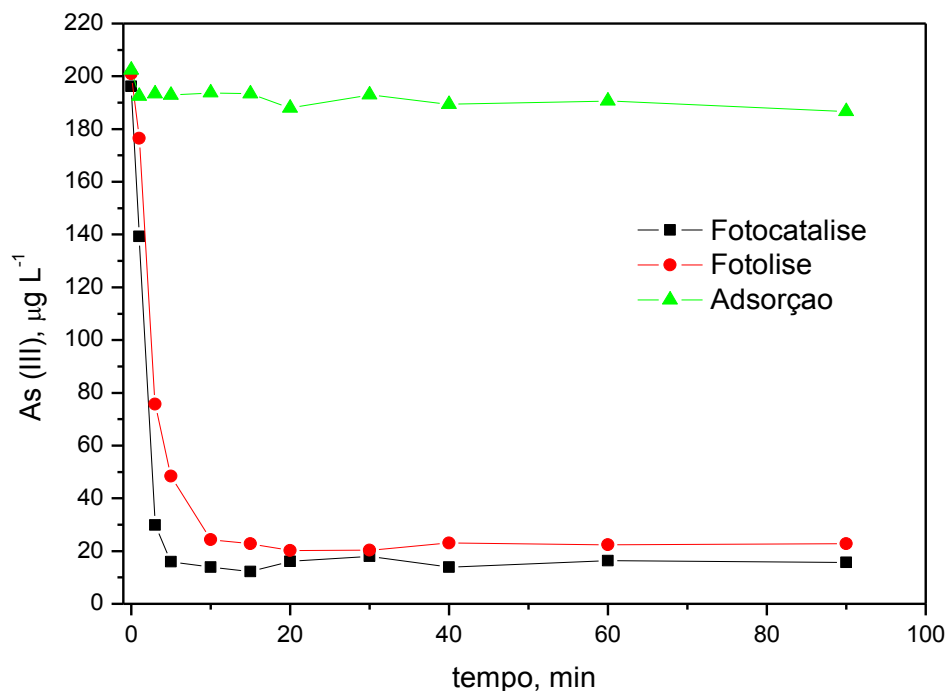
Ao analisar a Figura 6 nota-se que a influência do pH inicial da suspensão é praticamente insignificante em relação a eficiência oxidativa do As(III). As três soluções de concentração inicial de $220 \mu\text{g L}^{-1}$, após 90 minutos de exposição ao processo fotocatalítico, tiveram a redução para a concentração final de $15,7 \mu\text{g L}^{-1}$ (pH 7), $17,2 \mu\text{g L}^{-1}$ (pH 3) e $18 \mu\text{g L}^{-1}$ (pH 9), valores numericamente muito próximos, indicando pouca ou nenhuma influência do pH frente ao processo de oxidação do As(III).

A influência do pH na atividade fotocatalítica está relacionada ao mecanismo da reação fotoquímica em questão e ao comportamento menos ou mais atrativo dos íons em solução na superfície do catalisador. De acordo com Lee e Choi (2002) as espécies de As(III) são neutras na faixa de pH 3 a 9, e a titânia com seu ponto de carga zero (PCZ) em pH 6,4, possui carga superficial positiva em meio ácido e negativa em básico. Sendo assim, devido as espécies de As(III) serem neutras, possivelmente não há diferença significativa na atração destas na superfície do catalisador, havendo uma adsorção similar dos sítios nesta faixa de pH. Consequentemente, obtém-se valores muito próximos de oxidação final para os três diferentes valores de pH testados.

5.2 ADSORÇÃO E FOTÓLISE

Neste experimento, foi analisado o poder de remoção de As(III) somente pela adsorção do mesmo na massa de catalisador, sob ausência de irradiação. A fotólise também foi analisada, esta consiste na ausência de catalisador, atuando somente a irradiação na solução com As(III). A Figura 7 apresenta os resultados comparativos entre os fenômenos de adsorção, fotólise e fotocatalise.

**Figura 7 - Fotólise, fotocatalise e adsorção. (Rutile calcinado 350°C).
[TiO₂] = 0,1 g L⁻¹ e pH 7**



Fonte: Autoria Própria

Ao analisar a curva de adsorção, curva de triângulos, percebe-se que o catalisador nessas condições, não tem uma adsorção dos íons As(III) efetiva, pois com um tempo na escala de 90 minutos de contato, obteve-se uma redução de 220 µg L⁻¹ para 187 µg L⁻¹, o que corresponde a 15% de adsorção dos íons pela massa de catalisador correspondente a 0,1 g L⁻¹. Nota-se que ocorre uma adsorção, visto que a titânia possui uma elevada área superficial, de até 50 m² g⁻¹, entretanto, somente o fenômeno de adsorção não se caracteriza como efetivo para uma remoção do As(III) até concentrações próximas e permitida pela legislação de 10 µg L⁻¹, pelo menos não para soluções de concentração inicial de arsênio próximas a 220 µg L⁻¹.

A fotólise por sua vez demonstrou uma efetividade de oxidação muito significativa, oxidando 88,5% do As(III) inicial em solução, frente a 93,2% de oxidação da fotocatalise com concentração de 0,1 g L⁻¹ de TiO₂. Estes resultados percentual oxidativos de fotólise são muito superiores quando comparados aos testes descritos por Yoon e Lee (2005) que obtiveram eficiência em torno de 20% de oxidação, trabalhando com irradiação UV-C, fornecida por lâmpada UV da marca Sankyo Denki de 4 W de potência e comprimento de onda máximo de 254 nm, na presença de H₂O₂ em solução e em pH 7. Para Lee e Choi (2002) o resultado foi em torno de de 8% de

oxidação, operando em pH 9 com irradiação fornecida por lâmpada de arco-Xe de 300 W, com comprimento de onda máximo de 300 nm e até 500 minutos de exposição.

Uma possível explicação para que a fotólise do experimento indicado na Figura 6 tenha uma oxidação mais elevada do que a demonstrada pelos autores supracitados, pode ser a concentração inicial de arsênio mais baixa. A demasiada saturação de As(V), produto da reação de fotólise, inibe o reagente a se transformar em produto, seguindo o Princípio de Le Chatelier para concentração no sistema em equilíbrio. Outra ressalva é a lâmpada de mercúrio utilizada como fonte de irradiação no experimento, a qual segundo o fornecedor *Alpha-Cure Especialistas em Tecnologia UV*, tem a emissão otimizada no pico de 365 nm de comprimento de onda, indicando operar em UV-A. O Quadro 1 confronta, em resumo, o autor e sua respectiva concentração de As(III), comprimento de onda de operação e o percentual do oxidação.

Quadro 1. Comparativo de eficiência oxidativa para fotólise

Autor	Concentração As(III) $\mu\text{g L}^{-1}$	Comprimento de onda (nm)	% de Oxidação
<i>Presente trabalho</i>	220	365 (UV-A)	88,5
<i>Yoon e Lee (2005)</i>	7500	254 (UV-B)	20
<i>Lee e Choi (2002)</i>	37 500	300 (UV-C)	8

Fonte: Autoria Própria

5.3 Concentração do catalisador

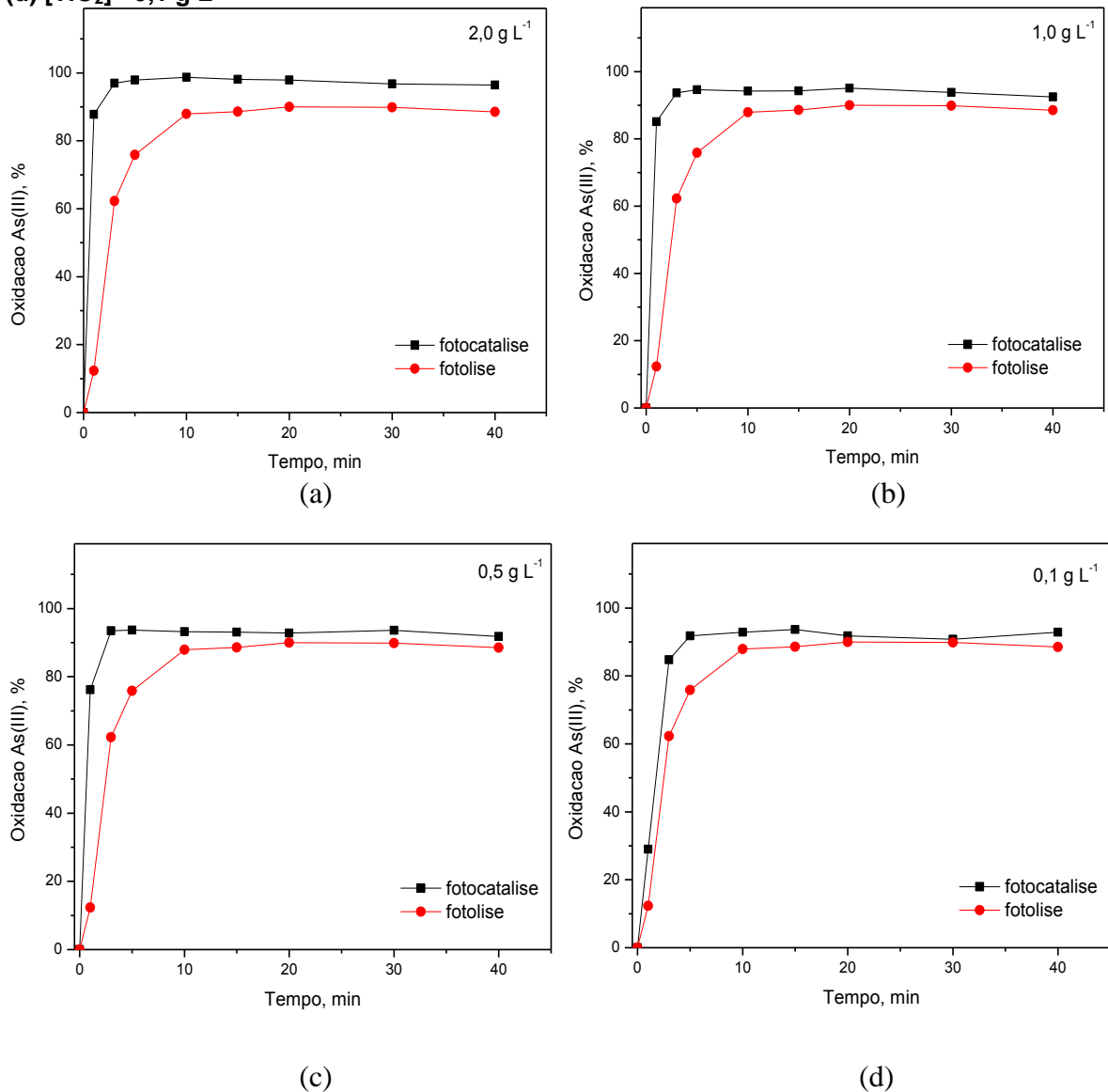
Posto esse cenário de resultados, realizou-se testes de avaliação da influência da massa de catalisador na oxidação total do As (III), com o meio em pH 7, visto que o pH neutro, de acordo com Borba et al (2004) é o mais comumente encontrado em águas contaminadas por arsênio e outros íons. Este valor de pH, além disso, não influencia de maneira significativa na eficiência catalítica, como já supramencionado.

Quatro diferentes massas de catalisador foram utilizadas para os testes de determinação do perfil de oxidação variando a concentração de catalisador em suspensão, a fim de entender as condições ideais para este processo fotocatalítico.

De acordo com Paz (2012) a cinética das reações de fotodegradação é, de uma maneira geral, proporcional a concentração do catalisador. Todavia, uma quantidade ideal deve ser determinada para cada tipo de sistema, para evitar excesso de catalisador, garantindo que todas as partículas possam ser atingidas pela irradiação incidente.

A Figura 8 apresenta os resultados em percentual de oxidação do As (III) conforme a concentração de catalisador, comparando cada perfil com a curva de fotólise.

Figura 8 - Fotocatálise com diferentes concentrações de catalisador (rutile calcinado 350°C) e fotólise. $[As(III)]_0 = 220 \mu g L^{-1}$ e pH7. (a) $[TiO_2] = 2,0 g L^{-1}$ (b) $[TiO_2] = 1,0 g L^{-1}$ (c) $[TiO_2] = 0,5 g L^{-1}$ (d) $[TiO_2] = 0,1 g L^{-1}$



A eficiência de oxidação do As(III) variando a concentração de catalisador de $0,1 \text{ g L}^{-1}$ até $2 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ se mostrou na faixa de 93,2% a 98%, em contraste a eficiência de 88,5% da fotólise.

Na Figura 8 - (d) se observa que a concentração mais baixa se mostrou com uma boa eficiência oxidativa, 93,2% a partir do 15 minutos de irradiação, entretanto esta não foi suficiente para oxidar até a concentração atingir uma quantia menor que $10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de As(III) residual, quantia essa determinada como segura pelo OMS. Esta solução obteve ao final uma quantificação $14,96 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de As(III), o qual não se precipita com agente precipitante, como acontece com o As(V), logo estas condições de processo forneceria uma água tratada fora das especificações regidas em lei.

Ao se analisar a Figura 8 - (c) pode-se perceber uma cinética de oxidação mais acelerada quando comparada ao teste anterior, obtendo-se 93,5% de oxidação já aos 5 minutos de reação, resultado já esperado como descrito por Paz (2012) que descreveu que a cinética é proporcional a concentração de catalisador. Entretanto, esta eficiência ainda não é suficiente para se obter uma água tratada com especificações determinadas em lei, pois ao término do experimento ainda se quantificou $14,3 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de As(II) residual.

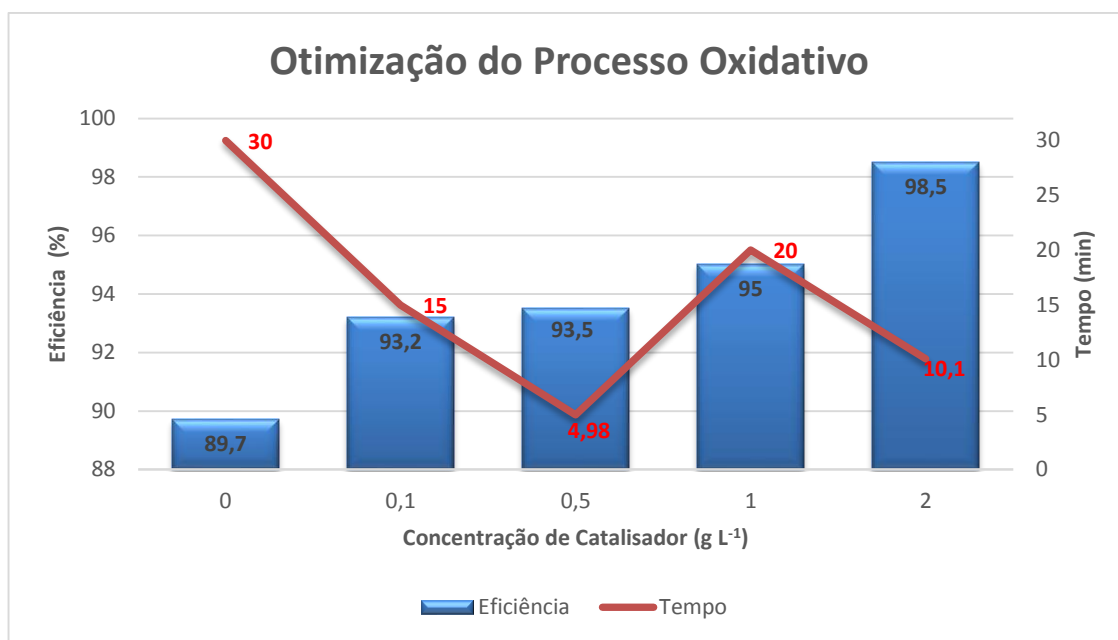
No teste com 1 g L^{-1} de catalisador, Figura 8 - (b), já se obteve resultados mais satisfatórios a nível de legislação. Aos 5 minutos já se obteve uma eficiência de 94,6% e aos 20 minutos 95%, correspondendo a $11 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de As(III) residual em solução, valor ainda fora de especificação mas já mais significativo e plausível para um processo fotocatalítico.

Por fim, na análise do teste com a concentração de 2 g L^{-1} de catalisador, Figura 8 - (a), obteve-se um resultado muito satisfatório de 98,5% de eficiência oxidativa, restando apenas $4 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de As(III) em solução. Nessa condição de processo, se garantido a remoção total do As(V) por precipitação, poderá se assegurar uma água praticamente livre de arsênio total, dentro dos padrões vigentes pela lei.

Todavia, vale ressaltar que a diferença de eficiência de oxidação dos testes é baixa, levando em consideração a quantidade reduzida em massa de catalisador. Como o que acontece com a concentração de $0,1 \text{ g L}^{-1}$ que ofereceu 93,2% de eficiência, apenas 1,8% a menos, frente a 95% do teste com 1 g L^{-1} , o qual tem 10 vezes mais massa de catalisador.

Um estudo prévio de otimização do processo de oxidação pode ser feito plotando a concentração de catalisador e o seu tempo necessário para adquirir a eficiência máxima de oxidação. A Figura 9 exibe uma plotagem desses três parâmetros:

Figura 9 - Concentração de catalisador e tempo necessário para se adquirir a eficiência máxima de oxidação. $[\text{As(III)}]_0 = 220 \mu\text{g L}^{-1}$ e pH 7



Fonte: Autoria Própria

Por meio da análise da Figura 9, obtém-se as condições de massa de catalisador, eficiência e tempo de operação, para uma dada quantidade de As(III) inicial a ser oxidada. Podendo assim, se obter uma análise econômica prévia. Somando o custo da massa de catalisador necessária para se obter a eficiência de oxidação que satisfaça a legislação e o custo da energia consumida pela utilização da lâmpada durante o tempo de operação, se obtém o custo de oxidação para um dado volume. As condições que oferecerem menor somatório de custo serão as mais viáveis.

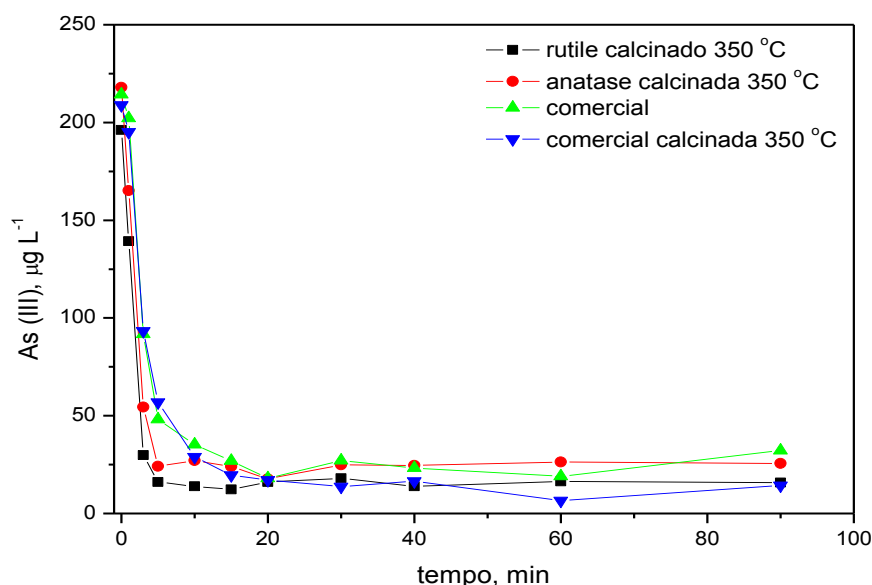
Para a concentração de $220 \mu\text{g L}^{-1}$ de As(III) a concentração de 2 g L^{-1} de catalisador foi a única que satisfaz a legislação vigente de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de arsênio total residual (assumindo posterior precipitação total do As(V)), logo esta condição seria a escolhida. Entretanto, para concentrações de As(III) menores, uma menor

concentração de catalisador, ou até mesmo a fotólise, pode oferecer a eficiência oxidativa necessária para atender a legislação.

5.4 ESTRUTURA DO CATALISADOR

Determinados o pH e a concentração de catalisador, o perfil de oxidação do As(III) utilizando as diferentes formas da titânia pode ser comparado, conforme exibido na Figura 10.

Figura 10 - Oxidação para diferentes fotocatalisadores. $[\text{TiO}_2]=0,1 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{As(III)}]_0=220 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ e pH 7



Fonte: Autoria Própria

Os resultados mostrados na Figura 10 indicam que a fotocatalise empregando diferentes formas cristalinas do dióxido de titânio (anatase e rutile), tiveram eficiência total de oxidação relativamente próximas a eficiência da titânia comercial e comercial calcinada. A rutile calcinado a 350 °C apresenta a maior taxa de oxidação em um menor intervalo de tempo. Aos 15 minutos, quantificou-se 12,2 $\mu\text{g L}^{-1}$ para rutile calcinado, 19,6 $\mu\text{g L}^{-1}$ para comercial calcinada, 24,1 $\mu\text{g L}^{-1}$ para anatase calcinada e 26,8 $\mu\text{g L}^{-1}$ para comercial.

O catalisador comercial teve uma eficiência bastante competitiva comparado as outras formas mais puras. De acordo com Pereira (2005) a titânia comercial possui alguns óxidos metálicos como impurezas, tais como, SiO_2 , Fe_2O_3 e Al_2O_3 , os quais

podem inibir a recombinação do elétron/lacuna foto gerados, aumentando assim a oxidação do As(III).

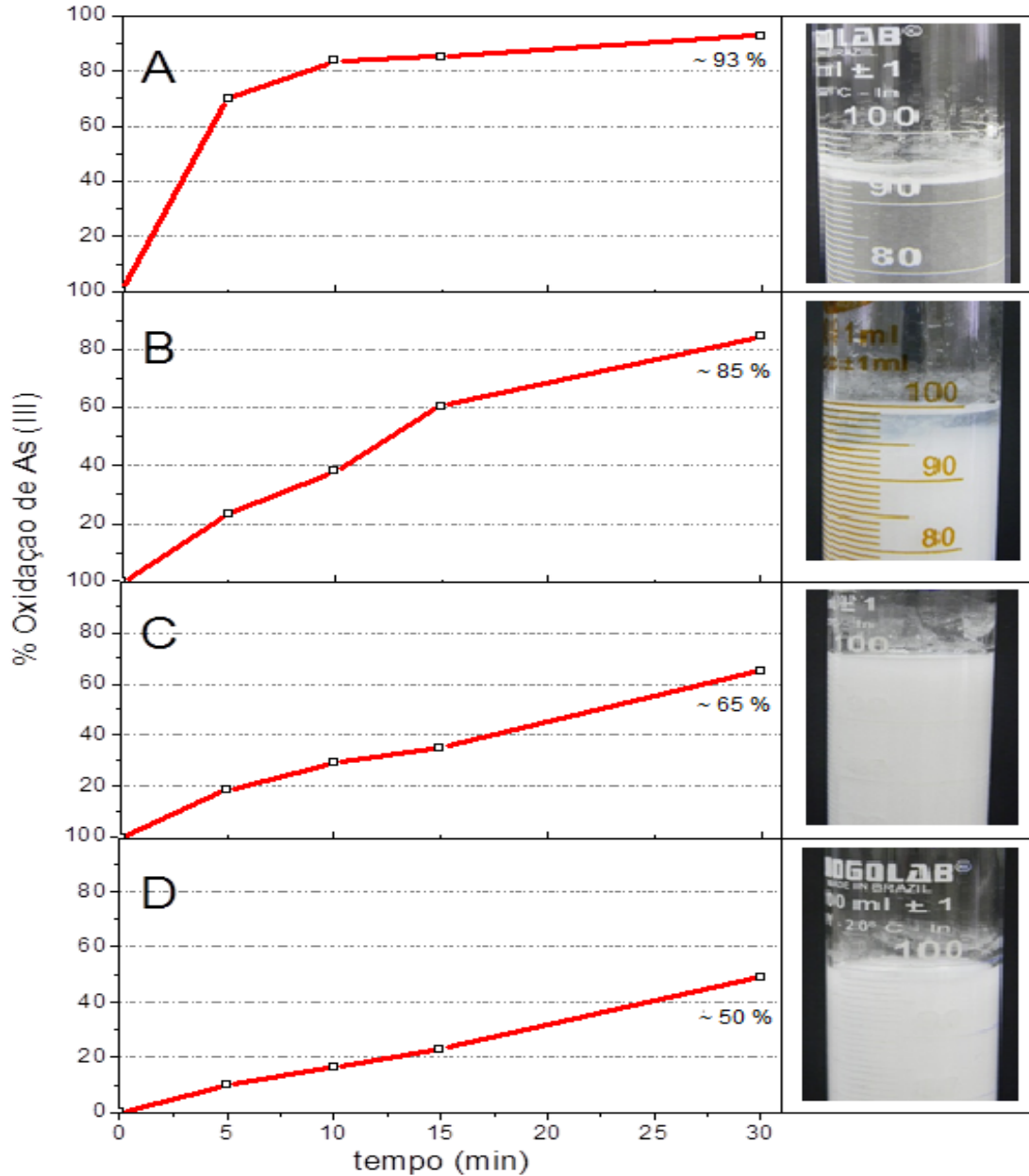
O catalisador comercial calcinado teve uma eficiência bastante elevada e ainda mais significativa. O tratamento térmico demonstra auxiliar na efetividade de oxidação do As(III).

5.5 AVALIAÇÃO DE RECICLO

Para os experimentos de estudo dos efeitos do reciclo do catalisador, o pH 7 (neutro) foi utilizado. A titânia comercial da maneira como foi recebida foi a usada, pois os testes de reciclo visam entender o seu comportamento para aplicações em sistemas onde se usará quantidades mais elevadas de massa de catalisador, inviabilizando utilizar as formas anatase e rutilo, ambas calcinadas ou não calcinadas, pois além de serem mais caras, o gasto energético para a calcinação é muito custoso, tornando-as menos vantajosa em relação a titânia comercial, a qual é mais acessível e possui eficiências bastante satisfatórias.

A concentração utilizada para os testes de reciclo foi de 2 g L⁻¹ como já supracitada. Os resultados dos efeitos de 4 reciclos nas eficiências de oxidação de As(III) e na sedimentação das partículas de catalisador são apresentadas na Figura 11.

Figura 11 - Oxidação do As(III) de acordo com o reciclo do catalisador. $[\text{TiO}_2] = 0,1 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{As(III)}_0] = 220 \mu\text{g L}^{-1}$ e pH 7. A - Solução de As(III) + catalisador; B - Ajuste da concentração de As(III) da Solução A + As(V) gerado + reutilização do catalisador; C - Ajuste da concentração de As(III) da Solução B + As(V) gerado (em A e B) + reutilização do catalisador; D - Ajuste da concentração de As(III) da Solução C + As(V) gerado (em A, B e C) + reutilização do catalisador.



Fonte: Autoria Própria

A titânia apresentou uma perda de eficiência de oxidação do As(III) muito significativa, assim como uma redução do pH da suspensão de acordo com o número de reciclos.

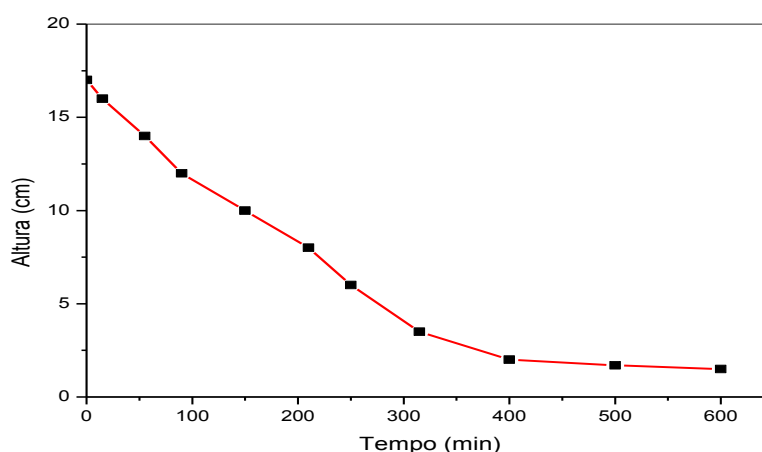
Quando usada pela primeira vez, apresenta eficiência de oxidação de aproximadamente 93% e do pH inicial 7 passa para o pH de 6,6. Reduzindo para 85% no seu segundo uso e pH 5. Eficiência de 65% na terceira vez e pH 4,4 e praticamente

caindo pela metade até 50% de eficiência e pH 3,9 no quarto reuso, como pode ser visualizado na Figura 11.

De acordo com Lee e Choi (2002) as espécies de As(V) se apresentam na forma de ânions e tem caráter ácido, isso explica a redução de pH conforme o reciclo acontece, pois os íons arsenitos estão sendo oxidados a arsenatos, os quais acidificam o meio conforme gerados. De acordo com as isothermas de adsorção apresentada pelos mesmo autores, a adsorção do As(V) na superfície do TiO₂ é significativamente influenciada pelo pH, aumentando a adsorção de acordo com a acidificação da solução. Isso, possivelmente, esclarece o comportamento desse sistema conforme os reciclos. A geração demasiada de As(V) no meio reacional acidifica a solução, e este passa a ser mais fortemente adsorvido nos sítios da superfície do catalisador, inibindo a sua atividade catalítica.

Paralelamente, a acidificação do meio de acordo com a geração de As(V) afeta a sedimentação das partículas de titânia. Como se pode observar nas fotografias das provetas da Figura 11. A única suspensão que ocorreu a sedimentação foi a suspensão A, em pH 6,6, indiciando a proximidade do ponto isoelétrico da suspensão de 6,4 apresentado por Lee e Choi (2002), o qual é o ponto de máxima instabilidade da suspensão, ocorrendo assim, a sua sedimentação. O perfil de sedimentação da suspensão A pode ser visualizado na Figura 12.

Figura 12 – Ensaio de proveta. Perfil de sedimentação da suspensão A.



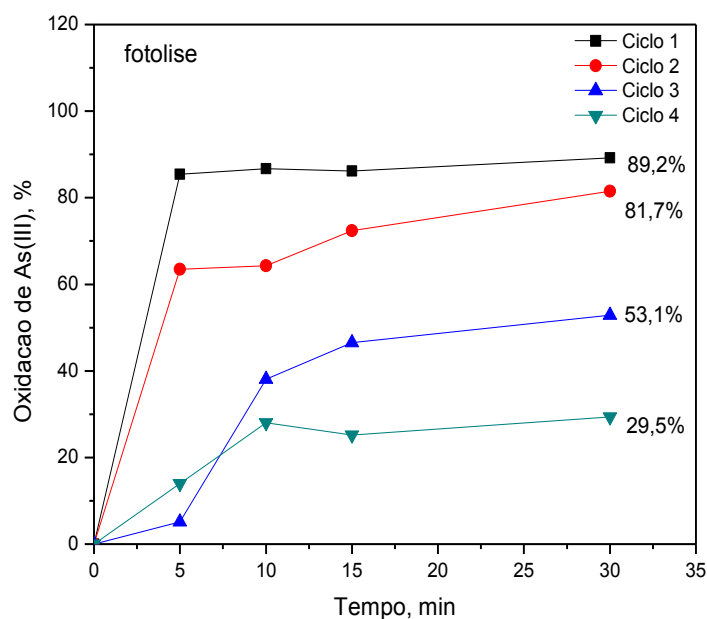
Fonte: Autoria Própria

As partículas da suspensão A sedimentam em torno de 300 minutos (5 horas), tempo relativamente alto para uma operação de sedimentação em *scale-up*,

entretanto, o único viável operacionalmente, pois a suspensões B, C e D caso se sedimentem, será um processo extremamente lento. Vale ressaltar, que este é o perfil sem nenhuma adição de agente coagulante/floculante e nenhuma correção de pH.

De maneira análoga, pode-se analisar também o efeito de mais ciclos na fotólise, para se confrontar com a fotocatalise e se obter mais indícios. A Figura 13 exhibe o percentual de oxidação para quatro ciclos:

Figura 13- Oxidação de As(III) para ciclos de fotólise



Fonte: Autoria Própria

A eficiência oxidativa da fotólise começou com 89,2% no primeiro ciclo, reduzindo para 81,7% no segundo ciclo. Já no terceiro ciclo, a queda de eficiência foi a mais elevada, 28,6% de redução e posterior 23,6% para o quarto ciclo, obtendo eficiência final de 29,5%, frente a 50% de eficiência final com catalisador.

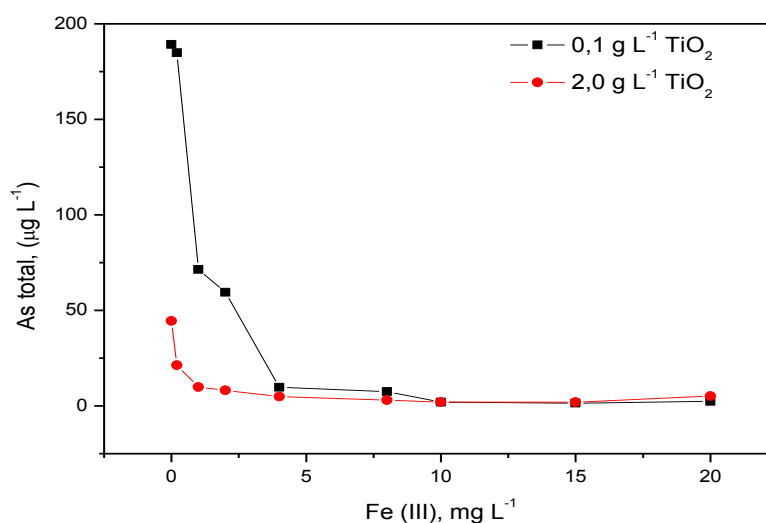
A perda significativa de eficiência conforme os ciclos de fotólise, possivelmente se deve, também, a geração de As(V) e a sua consequente acidificação do meio. Isto vai de acordo com o proposto por Yoon e Lee (2005) que realizaram testes de fotólise na presença de H_2O_2 e constataram que a oxidação do As(III) é facilitado com o aumento do pH e dificultado com o decaimento do mesmo, ocorrendo praticamente zero de oxidação em pH 3.

5.6 COAGULAÇÃO E PRECIPITAÇÃO PARA REMOÇÃO DE ARSÊNIO

A presença de ferro na água se faz essencial para a remoção efetiva do arsênio presente. A adição de FeCl_3 após o processo de oxidação, fornece o Fe(III) essencial para a formação de precipitado que pode ser separado da fase aquosa por filtração ou por decantação natural. Além de fornecer excelente fator de precipitação e remoção do arsênio presente, a adição de Fe(III) fornece uma separação do catalisador de maneira simultânea, clarificando o sistema e fornecendo uma água tratada final.

A concentração de Fe(III) foi otimizada via análise de arsênio residual total para cada respectiva concentração de Fe(III) adicionada. Foi testado de uma faixa de 0 a 20 mg L^{-1} de Fe(III) . A Figura 14 exhibe esses resultados:

Figura 14 – Influência da concentração de Fe (III) na remoção de arsênio. pH 7,0.



Fonte: Autoria Própria

Os eixos do gráfico da Figura 14, foram afastados para que as curvas não se sobrepusessem ao eixo das abcissas, de forma a facilitar a visualização. Por meio da análise numérica do gráfico, obtém-se que para a curva de 2,0 g L^{-1} de catalisador, a adição de 1 mg L^{-1} de Fe(III) já foi suficiente para oferecer 9,8 $\mu\text{g L}^{-1}$ de As total residual, o qual já corresponde ao permitido pela legislação. Já para a mesma concentração de Fe(III) mas para a curva de 0,1 g L^{-1} de catalisador, obteve-se um 71,1 $\mu\text{g L}^{-1}$ de As total, o que ainda é mais de sete vezes o limite regulamentado em

lei. Apenas com a adição de 4 mg L^{-1} de Fe(III) resultou em $9,6 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de As residual total.

Os resultados encontrados vão de encontro aos publicados por Yoon e Lee (2005), que trabalharam com concentrações iniciais de $524 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de As(III) e $0,01 \text{ g L}^{-1}$ de catalisador e encontraram o valor de $5,58 \text{ mg L}^{-1}$ de dosagem otimizada para se obter As total abaixo de $10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. Os autores conduziram testes também de dosagem de Fe(III) sem oxidação da suspensão e encontraram resultados bastante expressivos também de remoção de As total, entretanto, valores que não atendem a legislação mesmo em doses elevadas de Fe(III). Esse resultado caracteriza a remoção das diferentes espécies de As conforme a adição de Fe(III), todavia, muito mais eficiente para espécie As(V).

Ressalta-se que a curva de círculos da Figura 14 tem-se o seu início em $44 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de As total, devido a adsorção de As(V) na elevada massa de catalisador, como já discutido no item 5.4.

6 CONCLUSÃO

A partir dos testes realizados, pode-se obter um conhecimento específico da modelagem de um processo de oxidação de arsênio e remoção do mesmo via precipitação. Os resultados foram discutidos e analisados e muitos convergem com trabalhos publicados na literatura

De maneira geral percebe-se que o pH inicial do meio não tem influência significativa para o oxidação do As(III), entretanto este influencia conforme se é gerado As(V), que se adsorve de maneira mais elevada no catalisador em meio ácido, reduzindo a atividade catalítica do mesmo. A geração e a saturação de As(V) variável de efeito mutuo tanto para a fotocatalise, quanto para a fotólise. A partir dos resultados obtidos, somado com os indícios da literatura, indiciam que a perda de eficiência de oxidação em geral é regida devido a geração e saturação dos íons arsenato em solução, o qual também, acidifica o sistema.

Os resultados indiciam que o comprimento de onda na faixa dos 365 nm, obteve resultados mais expressivos na fotólise, quando comparado a outros autores que operaram com comprimento de onda menor. Já para a fotocatalise, esta mesma faixa é a comumente utilizada devido as características da titânia.

Uma maneira de obter um estudo inicial de custo é obtendo a relação otimizada de massa de catalisador e gasto energético, a fim de obter a eficiência de processo desejada, a qual pode depender das condições iniciais da água a ser tratada. Uma análise econômica mais elaborada deve levar em consideração diversos outros fatores, como insumos, reagentes, energia, componentes e maquinário, custo operacional entre outros.

Para o scale-up de sistemas fotocatalíticos de tratamento de água contaminada por arsênio, vale ressaltar a importância de estudos complementares e específicos com as condições reais de operação. A influência de matrizes químicas mais complexas, como com matéria orgânica, outros íons presentes e oxigênio dissolvido em solução, e a concentração inicial de arsênio, geralmente mais baixa, podem influenciar de maneira significativa na eficiência total do processo.

Deve ser notado que os testes foram realizados com concentração inicial de arsênio de 220 $\mu\text{g L}^{-1}$, valor relativamente superior ao comumente encontrado em águas superficiais, logo, os resultados encontrados utilizando concentrações iniciais altas de As(III) podem não extrapolar diretamente resultados de concentrações mais

baixas e reais, apesar de a cinética de oxidação do arsênio não depender da sua concentração inicial, como já demonstrado na literatura, indicando que a concentração deste contaminante não tem efeito crucial na sua cinética de degradação.

Estudos de modelagem em condições naturais e em fluxo contínuo, precisam ainda serem realizados, para um melhor entendimento de capacidade e eficiência de processo, a fim de entender a viabilidade técnica e econômica do processo como um todo, para poder extrapolar esses métodos a nível social e global.

REFERÊNCIAS

- ALPHA-CURE. **Especialistas em Tecnologia UV**. Disponível em: <http://www.alpha-cure.com/technical/uv-lamp-spectral-outputs/>. Acesso em: 25 out. 2016.
- BORBA, R. P.; FIGUEIREDO, B. R.; CAVALCANTI, J. A. **Arsênio na água subterrânea em Ouro Preto e Mariana, Quadrilátero Ferrífero (MG)**. Rev. Esc. Minas, vol.57 no.1, Ouro Preto, 2004.
- 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, v.44, p.39, 2003.
- CHANG, R; GOLDSBY, K, A. **Chemistry**. 11. ed. New York: Mcgraw-hillEducation, 1168 p, 2012.
- 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. v.46, p.265, 2004.
- CONAMA. **Resolução nº 357, de 17/03/2005**, D.O.U. de 31/03/05, Brasília, p.72, 2005.
- CUNHA, P.D.R e DUARTE, A.A.L.S. **Remoção de arsênio em águas para consumo humano**. Actas do 13º Encontro Nacional de Saneamento Básico (ENaSB), ISBN 978-972-95302-9-6, edição da APESB (CD-Rom), Lisboa, 2008.
- 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, v.35, p.2114, 2001.
- KEANE, D.A.; MCGUIGAN K.G.; IBANEZ P.F.; POLO-LOPEZ, M.I.; BYRNE, A.J.; DUNLOP, P.S.M.; O'SHEA, K.; DIONYSIOU, D.D.; PILLAI, S.C.; **Solar photocatalysis for water disinfection: Materials and reactor design**. Catalysis Science & Technology.(4):1211-1226, 2014.

LEE, H., CHOI, W. Photocatalytic **Oxidation of Arsenite in TiO₂ Suspension: Kinetics and Mechanism**. American Chemical Society: Environmental Science and Technology. Vol 36, N 17, 2002.

MARCONI, M.A; LAKATOS, E.M.; **Fundamentos de Metodologia Científica**. 5. ed. São Paulo: Editora Atlas S.a. 310 p, 2003

PELAEZ, M.; NOLAN, N.; PILLAI, S.; SEERY, M.; FALARAS, P **A Review on the Visible Light Active Titanium Dioxide Photocatalysts for Environmental Applications**. Applied Catalysis B:Environmental, vol. 125, pp. 331– 349, 2012.

PEREIRA, M. S.S. **Especiação e remoção de arsênio de águas utilizando voltametria de redissolução catódica e processos oxidativos avançados**. Tese de Doutorado, 2005.

SCHWARZENBACH, R.P.; THOMAS, E.; THOMAS, B.; HOFSTETTER, U.V.G.; BERNHARD, W. **“Global water pollution and human health.” Annual Review of Environment and Resources**. 35: 109–136, 2010.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A., **Princípios de Análise Instrumental**. 5ª ed. São Paulo: Bookman, 2002.

SPASIANO, D.; MAROTTA, R.; MALATO, S.; IBANEZ, P.F.; SOMA, I.D. **“Solar photocatalysis: Materials, reactors, some comercial, and pre-industrialized applications. A comprehensive approach**. Applied Catalysis B: Environmental. (170): 90–123, 2015.

TAVARES, C. **Nanoarquiteturas com propriedades fotocatalíticas e antibacterianas para o desenho de produtos amigos do ambiente**. Centro de Física da Universidade do Minho, 2009. Disponível em: www.fisica.uminho.pt/grf. Acessado em: 05 de junho de 2016.

WEGELIN, M., GETCHER, D., HUG, S., MAHMUD, A. **SORAS – A simple arsenic removal process**. Water, Sanitation and Hygiene: Challenges of the millennium, 26th WEDC Conference, 2000.

YOON, S, H., LEE, J, H. **Oxidation Mechanism of As(III) in the UV/TiO₂ System: Evidence for a direct hole Oxidation Mechanism.** American Chemical Society: Environmental Science and Technology. Vol 39, N 24, 2005.