

FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA COM TiO₂ PARA OXIDAÇÃO DE ARSÊNIO E SUA REMOÇÃO DE ÁGUAS POR COPRECIPITAÇÃO COM SULFATO FÉRRICO

Gisele Mendes, Carlos Roberto Bellato* e José de Oliveira Marques Neto

Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, 36571-000 Viçosa – MG, Brasil

Recebido em 7/7/08; aceito em 10/2/09; publicado na web em 3/7/09

HETEROGENEOUS PHOTOCATALYSIS WITH TiO₂ FOR THE OXIDATION OF ARSENIC AND ITS REMOVAL FROM WATER BY COPRECIPITATION WITH FERRIC SULFATE. The oxidation of arsenic (As(III) to As(V)) in water samples was performed by heterogeneous photocatalysis using a TiO₂ film immobilized inside a photochemical reactor. After oxidation, As(V) was removed from the water samples by coprecipitation with ferric sulfate. The final conditions of oxidation and arsenic removal (TiO₂ film prepared with a suspension: 10% (w/v); pH: 7.0; oxidation time: 30 min and Fe³⁺ concentration: 50 mg L⁻¹) were applied in natural water samples which were supplemented with 1.0 mg L⁻¹ of As(III) to verify the influence of the matrix. After treatment, more than 99% of arsenic was removed from the water.

Keywords: photocatalysis; oxidation; arsenic removal.

INTRODUÇÃO

O arsênio é encontrado no ambiente numa variedade de formas químicas, incluindo orgânicas e inorgânicas. A forma predominante de arsênio inorgânico em ambientes aquáticos e oxidantes é o arsenato [As(V) na forma de H₂AsO₄⁻, HAsO₄²⁻] e o arsenito [As(III) na forma de H₃AsO₃ e H₂AsO₃] em ambientes redutores.¹ As formas de arsênio orgânicas podem ser produzidas pela atividade biológica, principalmente na superfície da água, mas raramente são quantitativamente importantes.^{2,3} Os efeitos tóxicos do arsênio produzem impactos à saúde, principalmente após a exposição via inalação ou ingestão de alimentos e de água, podendo variar de letais agudos a crônicos, podendo afetar diversos órgãos.⁴ Os compostos do arsênio apresentam diferentes toxicidades dependendo da forma química. A toxicidade dos compostos arseniais diminui na sequência: arsina (-3), derivados orgânicos da arsina, arsênio inorgânico (+3), arsênio orgânico (+3), arsênio inorgânico (+5), compostos orgânicos pentavalentes (+5) e compostos de arsênio elementar.⁵

A preocupação concernente à contaminação de águas por As ganhou maior importância após a recente descoberta do incidente em Bangladesh, onde milhares de pessoas estão sofrendo de arsenicose em razão do consumo de água enriquecida em larga escala com As. Diversos outros incidentes no mundo inteiro (Chile, China, Índia, Hungria, México, Romênia, Taiwan, Vietnã, entre outros) provocaram, em muitos países, a inclusão do As na lista de elementos a serem rotineiramente dosados em laboratório de análise de água. Tais casos geraram, também, a necessidade de revisão dos limites seguros de concentração de As em águas para consumo humano e da avaliação da situação mundial da contaminação de águas, principalmente subterrâneas, por As.⁶

Em 1993, a OMS modificou, provisoriamente, o valor máximo permitido de 50 para 10 µg L⁻¹ de As em água para consumo humano.⁷ A União Européia vem adotando o valor de 10 µg L⁻¹, ou mais baixos. Muitos outros países, como Bangladesh, mantêm o limite de 50 µg L⁻¹. A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos,⁸ em 2001, reduziu de 50 para 10 µg L⁻¹. No Brasil, a portaria do Ministério da Saúde nº 518, de 25 de março de 2004, que normaliza a Qualidade de Água para Consumo Humano, tem o valor de 10 µg L⁻¹

de As como o máximo permitido.⁹ Dentre dessa recente preocupação com os teores de As nas águas brasileiras, o Conselho Nacional de Meio Ambiente,¹⁰ órgão vinculado ao Ministério do Meio Ambiente, recentemente revisou os teores desse elemento para as águas de Classe 1 e 2, reduzindo de 50 para 10 µg L⁻¹.

A remoção de arsênio de águas é um assunto importante que tem chamado a atenção nos últimos anos. Assim, tem sido desenvolvida uma variedade de tecnologias para remoção de arsênio em águas, que incluem troca iônica, alumina ativada, osmose reversa, coagulação/filtração, eletrólise reversa e oxidação/filtração.⁴ Estes processos de remoção de arsênio geralmente envolvem um pré-tratamento de oxidação do As(III), seguido pela adsorção ou coprecipitação do As(V) formado usando adsorventes ou coagulantes.^{4,11,12}

No tratamento de águas, o As(V) pode ser removido pela coagulação e posterior coprecipitação com sulfato férrico e subsequente filtração do precipitado de hidróxido. O As(V) fica adsorvido sobre a superfície do hidróxido de ferro, podendo ser removido quase que quantitativamente. A remoção de As(III) da água é mais difícil, uma vez que é fracamente adsorvido sobre o hidróxido de ferro.^{11,12} Dessa forma, o As(III) deve ser oxidado a As(V) para ser removido com sais de ferro(III).^{4,11-14} A oxidação pode ser realizada por oxidantes tais como oxigênio, ozônio, reagente Fenton, peróxido de hidrogênio, cloro, permanganato ou dióxido de manganês sólido etc.^{12,15}

Entre os processos de descontaminação ambiental que estão sendo desenvolvidos, os chamados “Processos Oxidativos Avançados” (POA) vêm atraindo grande interesse pela formação de radicais hidroxila (•OH), agente altamente oxidante.¹⁶ Dentre os POA destaca-se a fotocatalise heterogênea, processo que envolve reações redox induzidas pela radiação, na superfície, de semicondutores minerais (catalisadores) como, por exemplo, o TiO₂. Alguns trabalhos relacionados à oxidação fotocatalítica de arsenito a arsenato têm sido realizados utilizando TiO₂ em suspensão por ser considerada técnica efetiva e ambientalmente aceita para remediação de águas contaminadas por arsênio.^{12,17} Porém, a separação e reuso do pó de TiO₂ da água tratada é limitado para essa aplicação.¹⁵

Este trabalho propõe o desenvolvimento e aplicação de um método para a remoção de arsênio de águas superficiais e subterrâneas, empregando a fotocatalise heterogênea com TiO₂ immobilizado no interior de um reator fotoquímico para oxidação de As(III) e posterior remoção do As(V) por coprecipitação com sulfato férrico.

*e-mail: bellato@ufv.br

O método foi aplicado em algumas amostras de águas superficiais e subterrâneas, coletadas na cidade de Ouro Preto, situadas no Quadrilátero Ferrífero, MG. Nesta região, concentrações de As acima de $2.200 \mu\text{g L}^{-1}$ já foram obtidas em águas superficiais e subterrâneas.¹⁸⁻²⁰ Os elevados teores de As nas águas estão relacionados tanto à litologia local quanto às atividades históricas e recentes de mineração e fundição.¹⁹

Em estudos realizados pela análise dos teores de arsênio em amostras de urina de crianças em idade escolar na área de Nova Lima e Santa Bárbara, MG, foram encontradas concentrações de As de 2,2 a $106 \mu\text{g L}^{-1}$ (média de $25,7 \mu\text{g L}^{-1}$). De acordo com os autores, uma das principais formas de contaminação humana na região é através da ingestão de água.¹⁸ Assim, torna-se necessário o desenvolvimento de métodos que possam ser utilizados no tratamento das águas contaminadas com arsênio e consumidas pela população.

PARTE EXPERIMENTAL

Reagentes e soluções

Todas as soluções foram preparadas com reagentes de grau analítico e água deionizada de alta pureza. A vidraria e recipientes para armazenamento das soluções foram lavados com detergente neutro, imersos em solução de ácido nítrico 10% (v/v) e enxaguados com água deionizada antes do uso. Solução padrão estoque de 1000 mg L^{-1} de As(III) foi preparada dissolvendo-se $1,3203 \text{ g}$ de As_2O_3 (Vetec) (previamente seco em estufa a 110°C por 2 h) em 25 mL de hidróxido de potássio 20% (m/v), seguida pela neutralização com ácido sulfúrico 20% (v/v) e posterior diluição para $1000,00 \text{ mL}$ com H_2SO_4 1% (v/v).²¹

Solução tampão citrato foi preparada misturando-se solução $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ de citrato de sódio (Merck) com solução 1 mol L^{-1} de ácido cítrico (Vetec). Solução de KI 10% (m/v) foi preparada pela diluição adequada de KI (Vetec) em água. Solução aquosa contendo $0,6000 \text{ g}$ de NaBH_4 (Merck) era preparada imediatamente antes do uso, dissolvendo-se em $100,00 \text{ mL}$ de NaOH $0,125 \text{ mol L}^{-1}$ (Vetec), sendo utilizada como redutora para geração de AsH_3 . Solução de HCl 6 mol L^{-1} foi preparada pela diluição de HCl concentrado (Vetec $1,19 \text{ g mL}^{-1}$, 35% (m/m)).

Especiação de arsênio

Para determinação de As total [As (III) e As (V)] foram adicionadas a $8,33 \text{ mL}$ de amostra de água, $8,33 \text{ mL}$ de HCl 6 mol L^{-1} e $0,33 \text{ mL}$ de KI 10% (m/v). Na determinação do As (III), foram adicionadas a 250 mL de amostra de água e 2 mL de tampão citrato a pH 4,5. A concentração de As(V) foi feita por diferença entre o arsênio total e o As(III).²²

O arsênio foi determinado com um espectrômetro de absorção atômica (marca Varian, modelo SpectrAA-200) equipado com um gerador de hidretos (modelo VGA77). As determinações foram realizadas com lâmpada de cátodo oco para arsênio no comprimento de onda de $193,7 \text{ nm}$, largura de fenda de $0,5 \text{ nm}$ e corrente da lâmpada de 10 mA . A chama de ar-acetileno foi usada para aquecimento da cela de hidretos e nitrogênio como gás carreador.

Amostras de água

Para verificar a influência da matriz da água natural, o processo otimizado foi aplicado em amostras de águas que se apresentam naturalmente contaminadas com As e coletadas entre as várias captações de águas subterrânea e superficial utilizadas pela população da cidade de Ouro Preto. Cinco pontos de amostragem, sendo quatro

provenientes de minas e uma de torneira de uma residência, além de uma amostra do Ribeirão do Carmo coletada a montante das cidades de Ouro Preto e Mariana, MG.

Em cada ponto de coleta foram medidos *in situ* potencial redox (Eh), temperatura, sólidos totais dissolvidos e condutividade, utilizando-se um medidor portátil (marca Schott, modelo handylab LF1). Os valores de pH foram determinados utilizando medidor de pH portátil digital (marca WTW, modelo 340i), equipado com eletrodos combinados de vidro e de prata/cloreto de prata, com correção de temperatura automática, precisão de três casas decimais. O medidor de pH foi calibrado com soluções-tampão de pH 4,0 e 7,0. Os teores de oxigênio dissolvido foram determinados pelo uso de medidor portátil (marca Hanna Instruments, modelo HI-9142).

Para a realização da coleta foram utilizados frascos de polietileno de 10 L de capacidade previamente descontaminados em laboratório com solução de ácido nítrico 10% (v/v); as amostras foram imediatamente acidificadas com HCl concentrado (pH menor que 2) e mantidas sob refrigeração a 4°C . A concentração dos ânions cloreto, nitrato e fosfato e a demanda química de oxigênio (DQO) foram determinadas nas amostras de águas utilizando-se as metodologias presentes na APHA.²³

Construção e funcionamento do reator fotoquímico

Os experimentos de fotocatalise heterogênea foram realizados em um reator fotoquímico usando a configuração mostrada na Figura 1. O sistema é constituído de uma lâmpada a vapor de mercúrio de 125 W , sem o bulbo protetor, envolvida por um cilindro de quartzo de $50,0 \text{ cm}$ de altura e $4,0 \text{ cm}$ de diâmetro que, por sua vez, foi introduzido dentro de outro cilindro, porém este de vidro com $40,5 \text{ cm}$ de altura e $6,2 \text{ cm}$ de diâmetro, respectivamente. Ambos eram fechados na extremidade inferior.

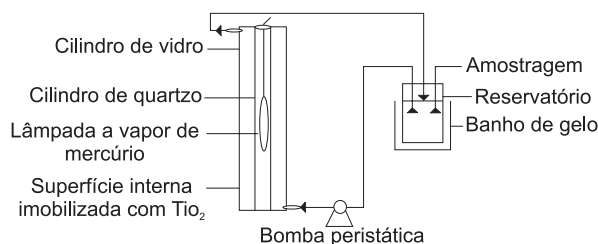


Figura 1. Esquema do reator fotoquímico empregado na oxidação do arsênio, contendo na sua superfície interna um filme de TiO_2 imobilizado

Do lado externo do cilindro de vidro, foram feitos dois orifícios - um na extremidade inferior e outro na superior para adaptação de mangueiras (Masterflex) - com diâmetro interno de $0,5 \text{ mm}$ (96400-25) e $0,7 \text{ mm}$ (96400-18), respectivamente. A primeira foi utilizada para entrada da água e a segunda para saída, ambas impulsionadas por uma bomba peristáltica, marca Masterflex L/S, digital standard drive, modelo 7518-00, operando em um fluxo de 170 mL min^{-1} . Para evitar aquecimento excessivo causado pela lâmpada de vapor de mercúrio, o reservatório contendo a amostra foi imerso em um banho de gelo, proporcionando uma temperatura de 35°C no interior do reator fotoquímico.

Na superfície interna do cilindro de vidro foi imobilizado um filme de TiO_2 (P 25, Degussa), conforme metodologia adaptada de Nogueira.²⁴ O cilindro foi lavado com detergente e ácido nítrico 10% (v/v). A imobilização foi obtida após quatro aplicações de uma suspensão de TiO_2 10% a pH 2,5 (HClO_4). A aderência da suspensão às paredes do cilindro de vidro foi realizada girando-o em torno do seu eixo e o excesso escoado lentamente por gravidade, invertendo-se

o mesmo. Após cada aplicação, o cilindro com o filme de TiO₂ foi seco em estufa por 15 min a uma temperatura de 55 °C e resfriado. Após a última aplicação, o cilindro foi lavado com água destilada para que todo o excesso de TiO₂, que não foi fixado, fosse retirado. Desta maneira, o cilindro de vidro contendo o filme de TiO₂ estava pronto para ser usado.

Processo de oxidação e remoção de arsênio das amostras de água

O processo de remoção de arsênio constituiu de duas etapas: a primeira envolveu a oxidação de As(III) a As(V) no reator fotoquímico. A segunda envolveu a remoção de As(V) através de sua coprecipitação com sulfato férrico, seguida pela separação por filtração do precipitado de hidróxido de ferro formado, contendo em sua superfície o As(V) adsorvido.

Foram avaliadas as melhores condições para a aplicação do processo fotocatalítico para oxidação de As(III) a As(V) através do estudo da concentração de TiO₂, tempo de exposição à radiação UV na presença e na ausência do filme de TiO₂, pH, estudo da durabilidade do filme de TiO₂ e influência da concentração de ferro na remoção de As.

Em todos os experimentos a concentração de As(III) nas amostras de águas foi de 1,0 mg L⁻¹, obtida pela diluição de uma solução estoque de As(III) de 1000 mg L⁻¹ preparada a partir do óxido de arsênio (As₂O₃). Em seguida, o pH da solução de As(III) foi ajustado sob agitação vigorosa a pH 7,0, utilizando-se soluções de ácido clorídrico ou hidróxido de sódio de diferentes concentrações. Posteriormente, a solução foi recirculada dentro do reator e mantida sob exposição à radiação UV por um tempo pré-determinado.

Após a determinação das melhores condições experimentais para oxidação de As(III) a As(V) foi determinada a melhor quantidade de coagulante sulfato férrico [(Fe₂(SO₄)₃·5H₂O)] necessária para a remoção do As(V). Este processo foi realizado retirando-se um volume de 100,00 mL da solução de As(III) previamente oxidada a As(V) no reator fotoquímico e misturada a uma quantidade de sulfato férrico. Em seguida, o valor do pH foi ajustado para 7,0 utilizando-se solução de HCl ou NaOH. A mistura foi mantida sob agitação por 45 min. Coagulantes foram formados durante a agitação e, posteriormente, o precipitado de hidróxido de ferro contendo As(V) adsorvido foi filtrado em filtro de acetato de celulose 0,45 µm (Millipore). O filtrado foi separado para especificação de As(III) e As(V). Todas as análises foram realizadas em duplicata.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Concentração de TiO₂

Para avaliação da melhor quantidade de TiO₂ necessária para foto-oxidação de As(III) a As(V) foram aplicadas concentrações entre 0 a 15% (m/v) da suspensão do TiO₂ no interior do cilindro de vidro do reator fotoquímico. Em cada experimento foram mantidas a concentração inicial de As(III) de 1,0 mg L⁻¹, pH 7,0 e o tempo requerido para oxidação de 240 min sob radiação UV.

Os resultados mostrados na Figura 2 indicam que a concentração residual de As(III) diminui a partir do filme preparado com a suspensão de 5% e alcança um valor mínimo em 10%, onde se obteve um residual de As(III) de 0,02 mg L⁻¹ (98% de oxidação). O As(V) é mais eficientemente adsorvido sobre a superfície do TiO₂ que o As(III), o que pode ser observado pela diminuição de sua concentração a partir do filme preparado com a suspensão de 2%. A concentração do As(V) alcançou o valor de 0,8 mg L⁻¹ com filme preparado com a suspensão de 15%, ocorrendo uma diminuição de cerca de 20% de concentração devido à adsorção. Bissen *et al.*¹² usando TiO₂ em

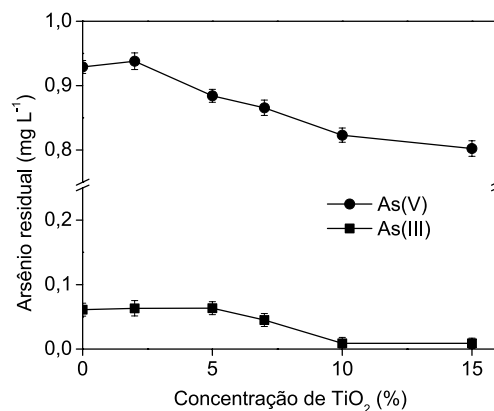


Figura 2. Influência da concentração do TiO₂ na suspensão utilizada no preparo do filme no interior do reator fotoquímico para a oxidação do As(III). Condições experimentais: concentração inicial de As(III) = 1,0 mg L⁻¹; pH = 7,0; tempo de radiação = 240 min

suspensão encontraram que aumentando a concentração de TiO₂, aumenta a quantidade de arsênio(V) adsorvido. O As(V) é mais fortemente adsorvido em razão de sua forma aniônica (H₂AsO₄⁻, HAsO₄²⁻), considerando que o As(III) está presente em pH 7,0 como H₃AsO₃. Além disso, um maior tempo de contato é requerido para a remoção mais efetiva de As(III), comparado com o As(V), devido a menor taxa de adsorção do As(III).²⁵

A concentração de TiO₂ escolhida para ser utilizada no preparo do filme no cilindro de vidro do reator fotoquímico foi a suspensão de 10% (m/v), pelo fato de ter promovido uma maior oxidação de As(III). Para os filmes preparados com menores concentrações da suspensão de TiO₂, a oxidação do As(III) foi menor que 95%, provavelmente devido a menor espessura do filme apresentar menor superfície ativa, diminuindo a eficiência de oxidação. Valores superiores a 15% (m/v) não foram estudados devido à dificuldade de aderência da suspensão de TiO₂ na superfície do cilindro de vidro do reator fotoquímico. Da mesma forma, Fostier *et al.*,²⁶ imobilizando uma suspensão de TiO₂ no interior de garrafas transparentes de PET, obtiveram como melhor resultado para foto-oxidação de As(III) a aplicação de uma suspensão 10% (m/v).

Radiação UV com o TiO₂

Para verificar a influência da radiação UV na oxidação do As(III) na presença do filme de TiO₂ no interior do reator fotoquímico, experimentos foram realizados com a amostra na ausência (escuro) e presença de radiação. Nos dois experimentos o tempo de exposição da amostra a radiação UV foi de 240 min, concentração de As(III) inicial de 1,0 mg L⁻¹ e pH 7,0. O filme de TiO₂ foi preparado com a suspensão de 10% (m/v).

Quando realizado no escuro (240 min), as concentrações finais de As(III) e As(V) foram de 0,80 e 0,06, respectivamente, correspondendo uma oxidação de As(III) de 20%. A pequena quantidade de As(III) oxidado deve-se principalmente à presença de oxigênio dissolvido na água, que pode ser comprovado pelo experimento realizado com o reator fotoquímico mantido sem radiação UV e sem o filme de TiO₂.

Quando a amostra é exposta à radiação UV (240 min) a concentração residual de As(III) alcança o valor de 0,02 mg L⁻¹, para o tempo de exposição de 30 min, permanecendo constante para os maiores tempo, como mostrado na Figura 3a.

Em um tempo de exposição de 5 min de radiação UV, o processo oxidativo promoveu um residual de As(III) de 0,29 mg L⁻¹ e após 30 min o residual diminuiu para 0,02 mg L⁻¹. Estes resultados confirmam a necessidade de irradiação UV, sendo o valor de 30 min fixado para

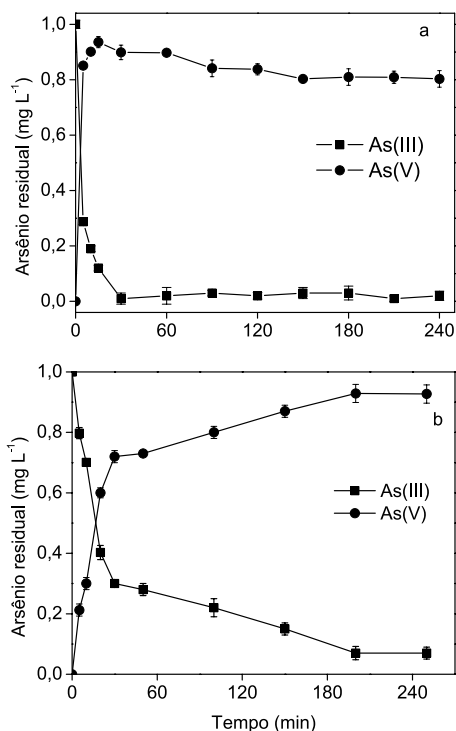
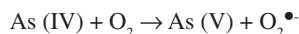
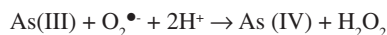
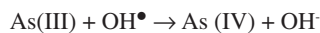
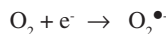
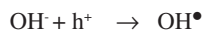
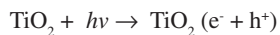


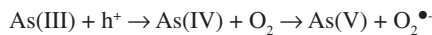
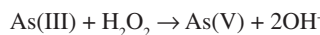
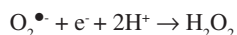
Figura 3. Influência do tempo de radiação na oxidação do As(III). Condições experimentais: concentração inicial de As(III) = 1,0 mg L⁻¹; pH = 7,0; (a) com o filme de TiO₂ preparado com uma suspensão de concentração = 10% (m/v); (b) sem o filme de TiO₂

os tratamentos subsequentes. A escolha de um tempo menor promoveria menor quantidade de As(III) oxidado a As(V), aumentando a quantidade de ferro necessária à remoção de arsênio e a quantidade de resíduo de hidróxido de ferro gerado.²⁷

Alguns autores têm reportado mecanismos para esclarecer a oxidação de As(III) sob radiação UV e na presença TiO₂.^{15,28-32} Estes autores sugerem que no fotocatalisador TiO₂, os radicais [•]OH e superóxidos, tais como O₂^{•-}, têm sido atribuídos como espécies oxidantes dominantes. O arsenito é primeiramente oxidado ao intermediário As(IV), que é rapidamente convertido a arsenato pelo O₂ dissolvido.¹⁵ Sob as condições experimentais empregadas no reator fotoquímico, a oxidação pode ser proposta pelo seguinte mecanismo:



Outros mecanismos que contribuem para a oxidação são as lacunas da banda de valência e o H₂O₂, segundo as seguintes reações:^{15,17}



Radiação UV sem TiO₂

Para verificar a eficiência da radiação UV na oxidação do As(III) experimentos foram realizados na ausência de radiação (escuro) e na presença, ambos sem o filme de TiO₂ no interior do reator fotoquímico.

Verificou-se que mesmo na ausência de TiO₂ e radiação UV, ocorreu uma oxidação do As(III) de 20%. No reator, a água é recirculada e entra constantemente em contato com o oxigênio do ar. Esta pequena, mas considerável oxidação é explicada pela presença de oxigênio dissolvido na água. A presença de O₂ na oxidação de As(III) a As(V) é termodinamicamente favorável mas cineticamente lenta.¹² Neste caso, a taxa de oxidação do As(III) é extremamente lenta.

A oxidação de As(III) a As(V) também ocorre na presença de radiação UV e ausência de TiO₂, mas a reação ocorre mais lentamente, conforme mostrado na Figura 3b. A oxidação de 60% de As(III) a As(V) ocorreu em 20 min de reação. Os 60% de oxidação são obtidos em apenas 3 min, quando se utiliza o filme de TiO₂ no reator fotoquímico (Figura 3a). Assim, a oxidação máxima sem o filme de TiO₂ foi atingida após 200 min de irradiação, onde se obteve um residual de 0,07 mg L⁻¹ de As(III). Este estudo permite concluir que a exposição das amostras à radiação UV proveniente da lâmpada e na presença do filme de TiO₂ aumenta a velocidade da reação de oxidação do As(III), o que proporcionará um menor consumo de energia elétrica no tratamento das amostras de águas contaminadas com arsênio.

Um fator que explica a oxidação do As(III) na ausência de TiO₂ é que o espectro de absorção para o As(III) mostra que ele absorve radiação UV em comprimentos de onda abaixo de 260 nm.¹² A radiação emitida pela lâmpada de vapor de mercúrio apresenta linhas de emissão em comprimentos de onda no intervalo de 80 a 3000 nm. O aumento da temperatura da amostra durante a irradiação também pode contribuir para a oxidação do As(III).¹²

pH

O pH foi avaliado para os valores entre 4,0 e 9,0, onde não se verificou diferenças significativas nas percentagens de oxidação do As(III). O pequeno efeito do pH na eficiência de oxidação não era esperado, pois em pH 4,0 existe predominância do H₂AsO₄⁻ e considerando que a superfície do TiO₂ tem uma carga positiva (Ti-OH₂⁺) e devido à atração eletrostática, mais As(V) deveria permanecer adsorvido. Em pH de 6,5 a 9,0 a superfície do TiO₂ e o As(V) (HASO₄²⁻) apresentam carga negativa, o As(V) oxidado torna-se mais facilmente desorvido, onde maior quantidade de As(V) deveria ser determinada após oxidação.³⁰ O TiO₂ utilizado neste trabalho (P 25, Degussa) apresenta ponto isoelétrico em torno do pH 6,5, sendo que abaixo deste pH a superfície do TiO₂ se apresenta com carga positiva e acima, com carga negativa.^{30,33} Embora tenha sido observado que o TiO₂ apresenta como uma de suas características estabilidade em uma ampla faixa de pH.¹⁶ O pequeno efeito do pH na oxidação do As(III) ocorreu devido a pequena adsorção (0,10 mg L⁻¹) encontrada para o As(V) no tempo de 30 min utilizados nos experimentos (Figura 3a). Estes resultados estão concordantes com o trabalho de Bissen *et al.*¹² que, utilizando solução de 0,1 mg L⁻¹ de As(III) na presença de uma suspensão de TiO₂ sob radiação, não encontraram influência na taxa de oxidação do As(III) para uma faixa de pH entre 5,0 e 9,0. Da mesma forma, Fortier *et al.*,²⁶ utilizando o TiO₂ imobilizado em garrafas transparentes de PET sob radiação, também não encontraram influência significativa na taxa de oxidação de As(III) no intervalo de pH entre 4,0 e 9,0. Assim, o pH do sistema continuou sendo mantido em 7,0, que é próximo do valor encontrado em águas naturais.

Durabilidade do filme de TiO₂

O filme de TiO₂ promoveu uma oxidação do As(III) por um período de tempo de 12 h, mantendo a taxa de oxidação em cerca de 98%. Isto mostrou que o filme de TiO₂ apresenta boa durabilidade na superfície do reator fotoquímico, sendo realizados 24 experimentos de 30 min, sem a necessidade de troca do filme.

O reator possibilita tratar 1,7 L de amostra a cada experimento, sendo que foram tratados um total de 40,8 L de solução contendo 1,0 mg L⁻¹ de As(III). A inspeção visual da superfície do filme de TiO₂ no interior do reator fotoquímico mostrou que o mesmo não apresentou desgaste pelo tratamento de 40,8 L de água. O filme de TiO₂ apresentou-se fortemente aderido na superfície interna do tubo de vidro. Para remover o TiO₂ das paredes do reator fotoquímico, deve-se utilizar material abrasivo (palha de aço). Este fato mostra que o filme de TiO₂ apresenta boa resistência, o que proporciona um bom tempo de vida útil. Esta é uma das principais vantagens do processo de foto-oxidação utilizado, pois não requer gasto de reagentes para a oxidação de As(III).

Concentração de ferro(III)

Quantidades crescentes de sulfato férrico foram adicionadas às alíquotas de amostra previamente oxidada no reator fotoquímico, contendo concentrações iniciais de cerca de 0,98 e 0,02 mg L⁻¹ de As(V) e As(III), respectivamente. Verifica-se, a partir da Figura 4, que as dosagens de Fe(III) adicionadas através do sal sulfato férrico influenciaram na concentração de arsênio residual da água. Quando a concentração de Fe(III) de 50 mg L⁻¹ foi utilizada, o valor da concentração de arsênio residual para ambas as espécies apresentou-se abaixo do LD (limite de detecção da técnica de absorção atômica com gerador de hidretos), que é de 0,2 µg L⁻¹. O limite de detecção foi obtido através de 3σ/m, onde σ é o desvio padrão de 10 medidas de um branco e m a inclinação da curva de calibração.³⁴

Quanto maior a dosagem de íons férricos, mais hidróxidos de ferro precipitados são formados, conduzindo a uma maior área superficial para adsorção do arsenato e, conseqüentemente, uma concentração residual menor de arsênio. O rendimento dos hidróxidos formados depende da taxa de hidrólise, do pH da solução, da temperatura, concentração de ferro e presença de outros ânions.³⁵

A eficiência do processo de coagulação depende da concentração inicial de arsênio. Quanto maior a concentração inicial de As(III), maior a quantidade de arsênio (As(V)) residual e maior quantidade de ferro é requerida para uma remoção total.²⁷

Após o processo de oxidação no reator, a concentração de As(V)

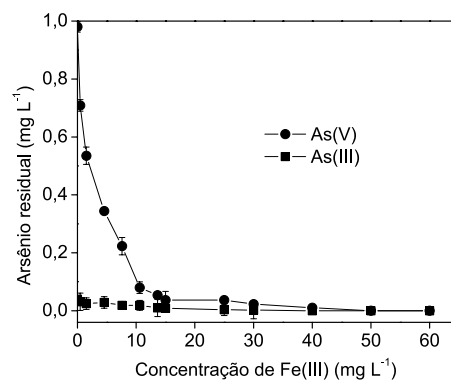


Figura 4. Influência da concentração de Fe(III) na remoção de arsênio. Condições experimentais: concentração inicial de As(III) = 1,0 mg L⁻¹; pH = 7,0; filme de TiO₂ preparado com uma suspensão de concentração = 10% (m/v); tempo de radiação = 30 min

obtida foi de cerca de 9,8 vezes maior que a de As(III). O As(III) é mais difícil de ser removido da água, sendo fracamente adsorvido sobre o hidróxido de ferro.^{11,12} Isto pode ser observado na Figura 4 pelo decaimento menos expressivo do As(III), quando comparado ao As(V). O que demonstra a necessidade de uma etapa de oxidação prévia do As(III) a As(V) para melhorar a eficiência do processo de adsorção e diminuir a quantidade de ferro utilizada para o tratamento de águas contaminadas com arsênio.

Amostras analisadas

A avaliação do método foi feita pela especiação de arsênio em seis amostras de águas de minas, torneira e rio coletadas na cidade de Ouro Preto. Estas amostras apresentam-se naturalmente contaminadas com As e suas características físico-químicas antes do tratamento no reator fotoquímico para remoção de As são apresentadas na Tabela 1.

As águas das minas A e D e de torneira são usadas para consumo humano, embora os valores encontrados para As(III) na mina A e para As(V) nas minas de A e B sejam mais altos do que aqueles permitidos pela legislação do Ministério da Saúde,⁹ que é de 10 µg L⁻¹. A água de torneira encontra-se com concentração de As(V) 9 vezes mais alta que o máximo aceitável para águas naturais da Classe 2 destinada para o abastecimento, após tratamento convencional (10 µg L⁻¹).¹⁰ Dependendo da origem da água foram encontradas diferentes concentrações de arsênio, sendo que essas águas são usadas para consumo humano sem nenhum tratamento. Os intervalos de

Tabela 1. Características físico-químicas e concentração de As(III) e As total (As_{total}) antes do tratamento para remoção do As no reator fotoquímico, em amostras de águas coletadas na cidade de Ouro Preto, MG

Amostras	Eh (mV)	T (°C)	pH	Sólido total (mg L ⁻¹)	Condutância (µS cm ⁻¹)	Oxigênio dissolvido (mg L ⁻¹)	As(III) ^a (µg L ⁻¹)	As _{total} (µg L ⁻¹)
Mina A	400	19,1	7,0	134	141,1	9,3	26,0 ± 0,1	207,5 ± 0,3
Mina B	300	19,3	6,7	138	143,9	10,5	1,54 ± 0,09	14,3 ± 0,23
Mina C	420	19,4	6,0	22	23,0	9,3	< LD ^b	2,70 ± 0,01
Mina D	388	26,6	6,8	26	27,1	8,9	< LD	2,46 ± 0,01
Água de Torneira	367	22,2	6,9	104	110,2	8,9	9,06 ± 0,04	100,6 ± 1,7
Ribeirão do Carmo	116	21,3	6,8	373	150,0	6,1	6,3 ± 0,3	47,3 ± 3,1

^a Valor médio (n = 3) ± estimativa do desvio padrão. ^b Limite de detecção (LD): 0,2 µg L⁻¹

concentração dos ânions nas amostras de águas foram 0,05 a 0,55 mg L⁻¹ (Cl⁻); 0,3 a 6,5 mg L⁻¹ (NO₃⁻) e < 0,01 mg L⁻¹ (PO₄³⁻). A demanda química de oxigênio (DQO) foi < 10 mg L⁻¹ para as amostras de água das minas e torneira e de 20 mg L⁻¹ para a amostra da água do rio. As amostras apresentaram as concentrações de ânions, DQO e os parâmetros potencial redox (Eh), temperatura, pH, sólidos totais dissolvidos, condutividade e oxigênio dissolvido dentro dos limites estabelecidos pelas normas de Qualidade de Águas utilizadas para consumo humano.^{9,10}

Aplicação do processo de oxidação e eficiência de remoção

Com o objeto de verificar a eficiência do processo de oxidação de As(III) a As(V) pelo reator fotoquímico e remoção do As(V) por coprecipitação em hidróxido de ferro, nas seis amostras de água (Tabela 1) foram adicionados 1,0 mg L⁻¹ de As(III). Esta adição de As(III) nas amostras era necessária devido a concentração de As(III) ser tão pequena que dificultava a observação da oxidação do As(III) para As(V) e, também, nas regiões do Quadrilátero Ferrífero já foram determinadas em águas subterrâneas concentrações acima de 1,0 mg L⁻¹.²⁰ A especiação de arsênio era realizada antes e após os 30 min de oxidação de As(III) no reator fotoquímico. A eficiência de oxidação do As(III) no reator fotoquímico foi de cerca de 98%. Após o tratamento da amostra com 50 mg L⁻¹ de Fe(III), a concentração de As total ficou para todas as amostras menor que o limite de detecção (0,2 µg L⁻¹) da técnica espectrometria de absorção com gerador de hidretos. Estes resultados demonstram que o processo de foto-oxidação do As(III) no reator fotoquímico e posterior adsorção em hidróxido de ferro é altamente eficiente (>99%) na remoção de arsênio inorgânico, pois tanto o As(III) como o As(V) estão presentes nas amostras de águas.

CONCLUSÕES

Usando o TiO₂ como fotocatalizador, o As(III) pôde ser oxidado em poucos minutos a As(V), o qual é menos tóxico e menos móvel em ambiente aquático. Neste estudo, um reator fotoquímico que utiliza radiação UV e TiO₂ imobilizado em sua superfície interna foi desenvolvido para oxidação de As(III) a As(V) em águas. O reator fotoquímico apresentou eficiência de cerca de 98%, para um tempo de tratamento de 30 min. O reator fotoquímico foi utilizado no tratamento de águas (de minas, torneira e rio) que tiveram adição de 1,0 mg L⁻¹ de As(III). Nas amostras de águas após o tratamento oxidativo, o As(V) foi removido através da sua coprecipitação com 50 mg L⁻¹ de Fe(III), seguido pela separação por filtração do precipitado de hidróxido de ferro contendo o As(V) adsorvido em sua superfície. Nas amostras de água após o processo oxidação/remoção, as concentrações de arsênio ficaram abaixo de 0,2 µg L⁻¹, tornando-as próprias para consumo humano. O filme de TiO₂ imobilizado no interior do reator fotoquímico apresentou boa resistência à abrasão e durabilidade, proporcionando ao método a vantagem de eliminar reagentes químicos para realizar a oxidação.

O processo de oxidação/remoção de arsênio apresentou-se como um método adequado para ser utilizado no tratamento de águas de regiões contaminadas.

AGRADECIMENTOS

À FAPEMIG pelo apoio financeiro, ao CNPq pela bolsa concedida e ao Prof. M. P. F. Fontes, do Departamento de Solos/UFV pela constante discussão sobre o assunto.

REFERÊNCIAS

- Oremland, R. S.; Stolz, J. F.; *Science* **2003**, *300*, 939.
- Mondal, P.; Majumder, C. B.; Mohanty, B.; *J. Hazard. Mater. B* **2006**, *137*, 464.
- Smedley, P. L.; Kinniburgh, D. G.; *Appl. Geochem.* **2002**, *17*, 517.
- EPA; *Technologies and costs for removal of arsenic from drinking water*, US Environmental Protection Agency: Washington, D.C., 2000.
- Azevedo, F. A.; Chasin, A. A. M.; *Metais: Gerenciamento da toxicidade*, Atheneu: São Paulo, 2003.
- Zaw, M.; Emett, M. J.; *Toxicol. Lett.* **2002**, *133*, 113.
- WHO (World Health Organization), *Guidelines for drinking-water quality*, 2nd ed., 1993, vol. 1.
- EPA; *Drinking Water Regulations for Arsenic and Clarifications to Compliance and New Source Contaminant Monitoring*, US Environmental Protection Agency: Washington, D.C., 2002.
- Ministério da Saúde, Portaria nº. 518, de 25 de março de 2004 - Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade e dá outras providências. Revoga a Portaria nº 1469, de 29 de dezembro de 2000.
- Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005 - Conselho Nacional de Meio Ambiente - Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece a condição e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Revoga a Resolução CONAMA nº 20, de 18 de junho de 1986.
- Hug, S. J.; Canonica, L.; Wegelin, M.; Gechter, D.; Gunten, U. V.; *Environ. Sci. Technol.* **2001**, *35*, 2114.
- Bissen, M.; Baron, M. M. V.; Schindelin, A. J.; Frimmel, F. H.; *Chemosphere* **2001**, *44*, 751.
- Nenov, V.; Zouboulis, A. I.; Dimitrova, N.; Dobrevsky, I.; *Environ. Pollut.* **1994**, *83*, 283.
- Thirunavukkarasu, O. S.; Viraraghavan, T.; Subramanian, K. S.; *Water, Air, Soil Pollut.* **2003**, *142*, 95.
- Zhang, F. S.; Itoh, H.; *Chemosphere* **2006**, *65*, 125.
- Nogueira, R. F. P.; Jardim, W. F.; *Quim. Nova* **1998**, *21*, 69.
- Ryu, J.; Choi, W.; *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38*, 2928.
- Matschullat, J.; Borba, R. P.; Deschamps, E.; Figueiredo, B. R.; Gabrio, T.; Schwenk, M.; *Appl. Geochem.* **2000**, *15*, 181.
- Deschamps, E.; Cimineli, V. S. T.; Lange, F. T.; Matschullat, J.; Raue, B.; Schimidt, H.; *J. Soil Sediments* **2002**, *2*, 216.
- Bortoleto, G. G.; Cadore, S.; *Talanta* **2005**, *67*, 169.
- Coelho, N. M. M.; Silva, A. C.; Silva, M.; *Anal. Chim. Acta* **2002**, *460*, 227.
- Quináia, S. P.; Rollemberg, M. C. E.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2001**, *12*, 37.
- APHA; *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 15th ed., Washington, D.C., 1998.
- Nogueira, R. F. P.; *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 1995.
- Bang, S.; Patel, M.; Lippincott, I.; Meng, X.; *Chemosphere* **2005**, *60*, 389.
- Fostier, A. H.; Pereira, M. S. S.; Rath, S.; Guimarães, J. R.; *Chemosphere* **2008**, *72*, 319.
- Song, S.; Valdivieso, A. L.; Campos, D. J. H.; Fernandez, M. G. M.; *Water Res.* **2006**, *40*, 364.
- Ryu, J.; Choi, W.; *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40*, 7034.
- Dutta, P. K.; Pehkonen, S. O.; Sharma, V. K.; Ray, A. K.; *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39*, 1827.
- Yoon, S. H.; Lee, J. H.; *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39*, 9695.
- Xu, T.; Kamat, P. V.; O'Shea, K. E.; *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 9070.
- Lee, H.; Choi, W.; *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36*, 3872.
- Malato, S.; Blanco, J.; Vidal, A.; Alarcón, D.; Maldonado, M. I.; Cáceres, J.; Gernjak, W.; *Solar Energy* **2003**, *75*, 329.
- Long, G. L.; Winefodner, J. D.; *Anal. Chem.* **1983**, *55*, 712.
- Wickramasinghe, S. R.; Han, B.; Zimbron, J.; Shen, Z.; Karim, M. N.; *Desalination* **2004**, *169*, 231.