



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"  
Câmpus de São José do Rio Preto

**RAFAEL ENRICO CARVALHO BRAGUETO**

**REMOÇÃO DE ARSÊNIO POR OXIDAÇÃO SOLAR (SORAS)**

**SÃO JOSÉ DO RIO PRETO**

**2020**

**RAFAEL ENRICO CARVALHO BRAGUETO**

**REMOÇÃO DE ARSÊNIO POR OXIDAÇÃO SOLAR (SORAS)**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Financiadora: CAPES

Orientador: Prof. Dr. Mario Henrique Gonzalez.

**SÃO JOSÉ DO RIO PRETO**

**2020**

B813r	<p>Bragueto, Rafael Enrico Carvalho</p> <p>Remoção de Arsênio por Oxidação Solar (SORAS) / Rafael Enrico Carvalho Bragueto. -- São José do Rio Preto, 2020</p> <p>79 p. : il., tabs., fotos, mapas</p> <p>Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto</p> <p>Orientador: Mario Henrique Gonzalez</p> <p>1. Arsênio. 2. Catálise. 3. Química Verde. 4. Quimiometria. 5. Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado.</p> <p>I. Título.</p>
-------	---

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp.  
Biblioteca do Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, São José  
do Rio Preto. Dados fornecidos pelo autor.  
Essa ficha não pode ser modificad

**RAFAEL ENRICO CARVALHO BRAGUETO**

**REMOÇÃO DE ARSÊNIO POR OXIDAÇÃO SOLAR (SORAS)**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Financiadora: CAPES

**COMISSÃO EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Mario Henrique Gonzalez (UNESP/São José do Rio Preto – SP)  
Orientador

---

Prof. Dr. Edilene Cristina Ferreira (UNESP/Araraquara – SP)

---

Prof. Dr. Andrea Pinto de Oliveira (UFPR/Curitiba – PR)

**SÃO JOSÉ DO RIO PRETO**

**3 de julho de 2020**

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus, pela saúde e graças concedidas para que a realização deste trabalho fosse possível.

Aos meus pais, minha família e amigos, que se fizeram presentes tão quanto possível, que celebraram os momentos bons e ofereceram suporte nos momentos de maior dificuldade.

Ao meu orientador, professor doutor Mario Henrique Gonzalez, pela convivência, pelo aprendizado e que mesmo frente a adversidades no decorrer do trabalho, nunca deixou de confiar em mim e sempre me ajudou para que eu pudesse fazer o meu melhor.

Ao IBILCE, funcionários e grupo de pesquisa, pela estrutura, pelo companheirismo e pelo saber adquirido durante o período em que estive vinculado à instituição.

À Luciana, minha esposa, que esteve ao meu lado nesta jornada incrível, a qual chamamos de vida, exemplo de pessoa, de profissional e que me deu o maior e mais desafiador dos presentes, nosso filho Arthur.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoa de Nível Superior – Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001, da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP – processos 19/22113-8; 17/18531-3 e 15/08873-9) e do Instituto Nacional de Tecnologias Alternativas para Detecção, Avaliação Toxicológica e Remoção de Micropoluentes e Radioativos - INCT- DATREM (Fapesp – 14/509454 e CNPq 465571/2014-0).

“Sic Parvis Magna” (NAUGHTY DOG et.al., 2016)

## RESUMO

O arsênio é um elemento que pode estar presente em diversas regiões e em alguns destes locais sua ocorrência pode ser natural, presente em minérios e por atividade geogênica, ou pela ação antropogênica pelo emprego de pesticidas, preservantes de madeira e rejeitos de mineração. Os grandes e médios centros urbanos geralmente contam com um sistema de tratamento de água eficiente, que fornece um produto de qualidade para os habitantes, porém há locais remotos ou com menor infraestrutura, que não dispõem destas tecnologias e podem apresentar águas destinadas ao consumo humano com níveis de arsênio acima do recomendado ( $10 \mu\text{g L}^{-1}$ ) por diversos órgãos de fiscalização e controle, tais como Organização Mundial de Saúde (OMS), e Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Diante do problema exposto, faz-se necessário o desenvolvimento de métodos e processos alternativos de tratamento de água que sejam eficientes e acessíveis, de modo a garantir o acesso universal a água de qualidade. Este trabalho teve como objetivo a avaliação e otimização do processo empregando a radiação solar para remoção de arsênio conhecido por SORAS (Remoção de Arsênio por Oxidação Solar) e também de um método alternativo, empregando uma câmara de foto oxidação com lâmpada simulando a radiação solar. Inicialmente, foi realizada a triagem das quatro variáveis envolvidas: concentrações de ferro e de citrato, fonte de citrato e ângulo de incidência solar através de um planejamento fatorial completo  $2^4$ . O ajuste fino do sistema foi realizado por meio de planejamento Doehlert, sendo que as melhores condições determinadas para remoção de As foram  $8 \text{ mg L}^{-1}$  de Fe e  $32 \text{ mg L}^{-1}$  de citrato com um ângulo de incidência solar de 90 graus. Sob condições otimizadas, foram realizadas a validação do modelo proposto e a aplicação em amostras reais com o uso de radiações solar e artificial, alcançando-se remoções de 100% em amostras sintéticas e de aproximadamente 79% em amostras reais, após um único período de irradiação. A espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) mostrou-se eficiente na determinação de arsênio nas amostras avaliadas neste projeto, apresentando boa precisão e exatidão, confirmados pelas análises do material de referência certificado (MRC) NIST1640a.

**Palavras chave:** Remoção de arsênio; Fotocatálise; Química Verde; Planejamento fatorial; ICP-MS.

## ABSTRACT

Arsenic is an element that may be present in several regions and in some of these locations it happens by natural sources, in ores and by geogenic activity, or by anthropogenic activity by the use of pesticides, wood preservatives and mining tailings. The great and medium urban centers generally have an efficient water treatment system, that supplies high quality water to the population, however, there are remote places or those with less infrastructure, that doesn't possess those technologies, might present drinking water with arsenic levels above the recommended ( $10 \mu\text{g L}^{-1}$ ) by several fiscalization and control institutions, such as World Health Organization (WHO) and Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Facing the exposed problem, it is necessary to develop alternative, efficient and accessible water treatment methods, to ensure the universal access to high quality water sources. This study aimed to optimize the arsenic removal method known as SORAS (Solar Oxidation and Removal of Arsenic) and also an alternative method using a photo oxidation chamber with a lamp simulating the solar radiation. Initially, a screening of the four variables were made: iron and citrate concentrations, citrate source and solar radiation incidence angle through complete factorial planning  $2^4$ . The fine adjustment was performed by Doehlert planning and the best conditions to As removal were  $8 \text{ mg L}^{-1}$  of iron and  $32 \text{ mg L}^{-1}$  of citrate with solar radiation incidence angle of 90 degrees. Under optimized conditions, the proposed model validation and application in real samples were done, with solar and artificial radiations, achieving 100% removal in synthetic samples and approximately 79% in real samples, after a single irradiation period. The Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) was efficient in the total arsenic determination in the samples evaluated in this project, showing great precision and accuracy, confirmed by reference certified material (RCM) NIST 1640a analysis.

**Keywords:** Arsenic Removal; Photocatalysis; Green Chemistry; Factorial planning; ICP-MS.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Principais espécies de arsênio.....	16
Figura 2. Espécies de ácido arsenioso de acordo com o pH em ambientes redutores. .....	17
Figura 3. Espécies de ácido arsênico de acordo com o pH em ambientes oxidantes. .....	17
Figura 4. Número de publicações por ano sobre “Arsenic Removal” na base de dados Web of Science. ....	21
Figura 5. Países com maior número de publicações sobre “Arsenic Removal” que constam na base de dados Web of Science. ....	22
Figura 6. Mapa bibliométrico de co-ocorrência de palavras chave a partir dos 3155 resultados.....	23
Figura 7. Principais processos e reações envolvidas no processo SORAS.....	26
Figura 8. Espectro solar no topo da atmosfera da Terra e bandas de luz UV, visível e IV.....	30
Figura 9. Incidência Solar Global do Estado de São Paulo.....	33
Figura 10. Irradiação das amostras na do planejamento fatorial completo. ....	39
Figura 11. Demonstração esquemática dos ângulos de incidência de irradiação 0; 45 e 90 graus. ....	41
Figura 12. (a) Projeto e (b) construção da câmara de foto oxidação.....	42
Figura 13. Radiação Solar Global (W/m <sup>2</sup> ) nos dias de irradiação de amostras. ....	46
Figura 14. Curvas de calibração das etapas (a) planejamento fatorial completo 2 <sup>4</sup> , (b) avaliação do modo KED, (c) planejamento Doehlert e (d) validação do modelo e aplicação em amostras reais, com suas respectivas equações e coeficientes de correlação (R <sup>2</sup> ). ....	47
Figura 15. Formação dos precipitados após (a) o período de irradiação e (b) o período de repouso da primeira otimização. ....	49
Figura 16. Gráfico dos efeitos padronizados do planejamento fatorial completo 2 <sup>4</sup> . .	51
Figura 17. Formação de precipitado após irradiação/repouso. ....	52
Figura 18. Precipitados formados pela adição de FeCl <sub>3</sub> (a) e Fe(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O (b).....	53

Figura 19. Mecanismo proposto das reações que ocorrem no processo SORAS no presente estudo.....	54
Figura 20. Configuração do experimento Doehlert para as três variáveis avaliadas.	56
Figura 21. Gráfico de superfície traçado a partir do planejamento fatorial do tipo Doehlert.....	59
Figura 22. Gráfico da concentração de ferro total em solução versus tempo nas três condições. ....	60
Figura 23. (a) Amostras Irradiadas pela luz solar ao final do experimento e (b) destaque da formação de corpo de fundo na amostra. ....	61
Figura 24. Amostras submetidas à condição Escuro ao final do experimento. ....	61
Figura 25. Gráfico do pH versus tempo nas três condições. ....	62
Figura 26. Gráfico da porcentagem de remoção de arsênio versus tempo nas três condições. ....	63
Figura 27. Gráfico de paretos das concentrações de arsênio nos tempos iniciais e overnight após a irradiação em câmara de foto oxidação e luz solar.....	65

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Comparação das técnicas utilizadas na remoção de arsênio. ....	25
<b>Tabela 2.</b> Condições experimentais e resultados do processo SORAS empregadas em trabalhos publicados.....	28
<b>Tabela 3.</b> Configuração dos 16 experimentos do planejamento fatorial completo 2 <sup>4</sup> . .....	37
<b>Tabela 4.</b> Parâmetros alterados nos experimentos intermediários. ....	39
<b>Tabela 5.</b> Configuração do planejamento Doehlert.....	40
<b>Tabela 6.</b> Parâmetros instrumentais e de aquisição de dados utilizados nas análises por ICP-MS.....	44
<b>Tabela 7.</b> LOQ E LOD calculados nas diferentes etapas de experimentos. ....	48
<b>Tabela 8.</b> Taxas de remoção de arsênio nos modos padrão e KED utilizadas no teste t de Student. ....	48
<b>Tabela 9.</b> Taxas de remoção de arsênio total (%) e variáveis avaliadas de acordo com o planejamento fatorial 2 <sup>4</sup> .....	50
<b>Tabela 10.</b> Taxas de remoção de arsênio a partir de diferentes fontes de ferro. ....	53
<b>Tabela 11.</b> Taxas de remoção de arsênio total (%) das amostras do planejamento fatorial do tipo Doehlert. ....	57
<b>Tabela 12.</b> Taxas de remoção de arsênio previstas pelo modelo gerado e obtidas empiricamente.....	58

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>ANEEL</b>	Agência Nacional de Energia Elétrica
<b>ANVISA</b>	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
<b>As(III)</b>	Arsenito
<b>As(V)</b>	Arseniato
<b>Cit</b>	Citrato
<b>CONAMA</b>	Conselho Nacional do Meio Ambiente
<b>DMA</b>	Ácido dimetilarsínico
<b>DPR</b>	Desvio padrão relativo
<b>GIQAV</b>	Grupo de Inovação em Química Analítica Verde
<b>iAs</b>	Arsênio inorgânico
<b>ICP-MS</b>	Espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente
<b>IGAM</b>	Instituto Mineiro de Gestão de Águas
<b>INMETRO</b>	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
<b>KED</b>	Discriminação por energia cinética
<b>LOD</b>	Limite de detecção
<b>LOQ</b>	Limite de quantificação
<b>MMA</b>	Ácido monometilarsônico
<b>MQep</b>	Média quadrática do erro puro
<b>MQfaj</b>	Média quadrática da falta de ajuste
<b>MQR</b>	Média quadrática da regressão
<b>MQRes</b>	Média quadrática do resíduo
<b>OMS</b>	Organização Mundial da Saúde
<b>QV</b>	Química Verde
<b>R<sup>2</sup></b>	Coeficiente de determinação
<b>RASG</b>	Radiação Solar Global
<b>SORAS</b>	Remoção de arsênio por oxidação solar
<b>US EPA</b>	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
<b>USDA</b>	Departamento de Agricultura dos Estados Unidos

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO .....	12
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	16
2.1 ARSÊNIO .....	16
2.2 TRATAMENTO E REMEDIAÇÃO DE ARSÊNIO .....	20
2.3 MÉTODOS ALTERNATIVOS DE REMOÇÃO DE ARSÊNIO – SORAS.....	25
2.4 RADIAÇÕES NATURAL E ARTIFICIAL – APLICAÇÕES NA FOTOQUÍMICA.	29
2.5 PLANEJAMENTO FATORIAL – Otimização do Processo .....	33
3 OBJETIVOS .....	35
3.1 OBJETIVOS GERAIS .....	35
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	35
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	36
4.1 PROCEDIMENTOS INICIAIS.....	36
4.2 TRIAGEM DAS VARIÁVEIS - PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO 2 <sup>4</sup> .	37
4.3 EXPERIMENTOS INTERMEDIÁRIOS.....	39
4.4 OTIMIZAÇÃO – PLANEJAMENTO FATORIAL DO TIPO DOEHLERT .....	40
4.5 VALIDAÇÃO DO MODELO PROPOSTO – CINÉTICA, pH E CONCENTRAÇÃO DE FERRO TOTAL SOB RADIAÇÃO SOLAR E ARTIFICIAL	41
4.6 APLICAÇÃO DA METODOLOGIA EM AMOSTRAS REAIS .....	42
4.7 PRÉ TRATAMENTO DAS AMOSTRAS.....	43
4.8 DETERMINAÇÃO DE ARSÊNIO TOTAL NO ICP-MS.....	43
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	46
5.1 INCIDÊNCIA SOLAR GLOBAL.....	46
5.2 ANÁLISE DO ARSÊNIO TOTAL POR ICP-MS.....	47
5.3 PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO 2 <sup>4</sup> .....	49
5.4 EXPERIMENTOS INTERMEDIÁRIOS.....	51
5.5 GERAÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO – PLANEJAMENTO DOEHLERT ..	55
5.6 VALIDAÇÃO DO MODELO PROPOSTO – CINÉTICA, pH E CONCENTRAÇÃO DE FERRO TOTAL SOB RADIAÇÃO SOLAR E ARTIFICIAL	59
5.7 APLICAÇÃO DA METODOLOGIA EM AMOSTRAS REAIS .....	64
6 CONCLUSÃO.....	67
REFERÊNCIAS.....	69

## 1 INTRODUÇÃO

A química está presente no cotidiano em inúmeras áreas, tais como a medicina, biotecnologia, energia e agricultura, gerando produtos e serviços em benefícios e comodidade para a sociedade. Apesar dos benefícios gerados, em determinadas situações há a possibilidade da formação de subprodutos tóxicos, o que pode acarretar na contaminação do meio ambiente e na saúde do próprio homem (PRADO, 2003). Especialmente no período após a segunda guerra mundial, observou-se um cenário de degradação ambiental, decorrente do alto consumo de bens e matérias primas, aliado ao crescimento rápido e sem planejamento das cidades (FARIAS, 2011).

Diante do quadro apresentado, no início dos anos 90 surgiu o conceito de desenvolvimento sustentável, que consistia em satisfazer as necessidades do presente, sem comprometer a capacidade das gerações futuras de suprir as suas próprias demandas (SOUSA-AGUIAR *et al.*, 2014). Neste mesmo período, houve o surgimento da Química Verde (QV), baseada na viabilização de novos processos tecnológicos sem o comprometimento do meio ambiente, redução dos riscos aos seres humanos pela redução do volume e toxicidade dos reagentes utilizados minimização da quantidade dos resíduos gerados (PRADO, 2003). A Química Verde pode ser descrita em doze princípios gerais (LENARDAO *et al.*, 2003):

- i. Prevenção – Evitar a produção de resíduo;
- ii. Economia de átomos – Maximizar a eficiência;
- iii. Sínteses de produtos menos perigosos – Uso e geração de substâncias com menor ou nenhuma toxicidade à saúde humana e do meio ambiente;
- iv. Desenho de produtos seguros – Produtos devem realizar sua função sem que sejam tóxicos;
- v. Solventes e auxiliares mais seguros – Uso de substâncias inócuas;
- vi. Busca pela eficiência energética – Se possível, conduzir os experimentos em temperatura e pressão ambientes;
- vii. Uso de fontes renováveis de matéria-prima – Preferir fontes renováveis a não-renováveis;
- viii. Evitar a formação de derivados – Minimizar ou evitar a derivatização desnecessária pois há etapas adicionais que podem gerar resíduos;

- ix. Catálise – Dar preferência a reagentes catalíticos a estequiométricos;
- x. Desenho para a degradação – Os produtos químicos degradados devem ser inócuos e não persistentes no ambiente;
- xi. Análise em tempo real para a prevenção da poluição – Desenvolvimento de metodologias de monitoramento e controle do processo;
- xii. Química intrinsecamente segura para prevenção de acidentes – Escolha de substâncias e seu uso de modo a minimizar acidentes.

Quando há interesse da aplicação da Química Verde em um processo ou projeto, é muito difícil que todos os princípios supracitados sejam aplicados de uma só vez, no entanto é necessário que se tente empregar e abranger o maior número de princípios possíveis no trabalho a ser desenvolvido (ABDUSSALAM-MOHAMMED, et al, 2020). O alcance dos objetivos de segurança, prevenção, minimização da toxicidade e quantidade de rejeitos e otimização de energia, é um grande desafio para os profissionais das diversas áreas, e por esta razão, é necessário que haja uma aproximação dos setores industriais e acadêmicos (VACCARO, 2016).

Há uma certa lentidão na transição da “química marrom” para a verde nos setores industriais e até acadêmicos. Na maioria dos casos, o alto custo inicial para implementação inibe a adesão das instituições, no entanto, há outros fatores que não impactam o setor financeiro e que contribuem para que esta transição não ocorra. Pode-se citar a resistência à alteração de processos (inércia), a falta de iniciativa e conscientização sobre a temática, o pensamento de “os fins justificam os meios”, a pouca informação e até a falta de políticas públicas que incentivem a adoção e aplicação do conceito de química verde (GREEN, 2016).

Segundo Kosmas (2017), é possível discutir a importância da mudança comportamental de quem já aplica a química verde em suas atividades. O autor cita o “*green chemistry fixed mindset*”, que ocorre quando se aplica algum conceito de química verde, porém não há espaço para melhorias nos processos. Por outro lado, quando se fala do “*green chemistry growth mindset*”, há uma busca contínua por um processo mais verde.

Os avanços na ciência mostram que apesar do esforço despendido para empregar a QV em suas práticas, é economicamente vantajoso para as indústrias, tendo em vista a redução dos gastos com armazenamento e tratamento de resíduos, a descontaminação de matrizes ambientais nos casos de acidentes, a qualidade de

vida dos funcionários, além dos benefícios ambientais (PRADO, 2003 e DE MARCO, et al, 2019).

Apesar de todas as vantagens, ainda existem empresas que operam em desacordo com as ideias e princípios citados anteriormente. As mineradoras Samarco e Vale protagonizaram graves acidentes ambientais nas cidades de Mariana (2015) e Brumadinho (2019), respectivamente, no estado de Minas Gerais. As barragens de rejeitos que se romperam atingiram grandes áreas, contaminando solo e água com diversas espécies tóxicas para animais e seres humanos, tais como mercúrio, arsênio, cromo e chumbo (Instituto Mineiro de Gestão de águas - IGAM, 2018), além das várias mortes ocorridas.

Dentre as espécies citadas acima, os problemas decorrentes da exposição ao arsênio ganham destaque por conta da gravidade dos riscos associados e pela extensão global do problema. No ano de 2012, estimava-se que havia cerca de 14 milhões de pessoas expostas a águas com concentrações do metaloide superiores a  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  na América Latina (BUNDSCHUH, 2012). Sabe-se que a exposição/ingestão do arsênio está associada a diversos problemas de saúde para os seres humanos, tais como o espessamento e descoloração da pele, dores estomacais, náusea, vômito, diarreia, dormência nas mãos e pés, paralisia parcial, cegueira, além de diversos tipos de câncer (US-EPA, 2000). Acredita-se que a nível global mais de 100 milhões de pessoas possam estar em risco por utilizar águas com níveis elevados de arsênio. Devido à grande densidade populacional e por se tratarem de países em desenvolvimento, Bangladesh e Índia, mais especificamente a região de Bengala Ocidental, apresentam um grande número de pessoas com sintomas de exposição crônica ao metaloide (HENKE, K. R., 2009).

No intuito de mitigar a exposição de suas populações a este contaminante, a Organização Mundial de Saúde (WHO, 2011), o continente europeu (Directive 40/EC, 2003), os Estados Unidos (US-EPA, 2001) e outros países, incluindo o Brasil (Resolução 357/2005 CONAMA) adotaram o limite máximo de  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  de arsênio para água destinada ao consumo humano. Porém a legislação de outros países é mais branda, permitindo concentrações de até  $50 \mu\text{g L}^{-1}$ , como é o caso de Bangladesh (HUG, et al, 2001).

Diante da quantidade de pessoas expostas ao arsênio e ao risco associado a essa exposição, são requeridas medidas urgentes, ambientalmente amigáveis, eficientes e de baixo custo para o tratamento das matrizes aquáticas contaminadas



por arsênio ao redor do globo. Neste contexto, no ano 2000, Wegelin e colaboradores propuseram um método de tratamento para a remoção do arsênio de águas contaminadas, chamado de SORAS (*Solar Oxidation and Removal of Arsenic*). O SORAS pode ser definido como um processo simples que, por meio da irradiação da luz solar, remove o arsênio presente por coprecipitação. Este tratamento possibilita a descontaminação de pequenas quantidades de água, com baixo custo e alta eficiência de remoção de As (WEGELIN *et al*, 2000).

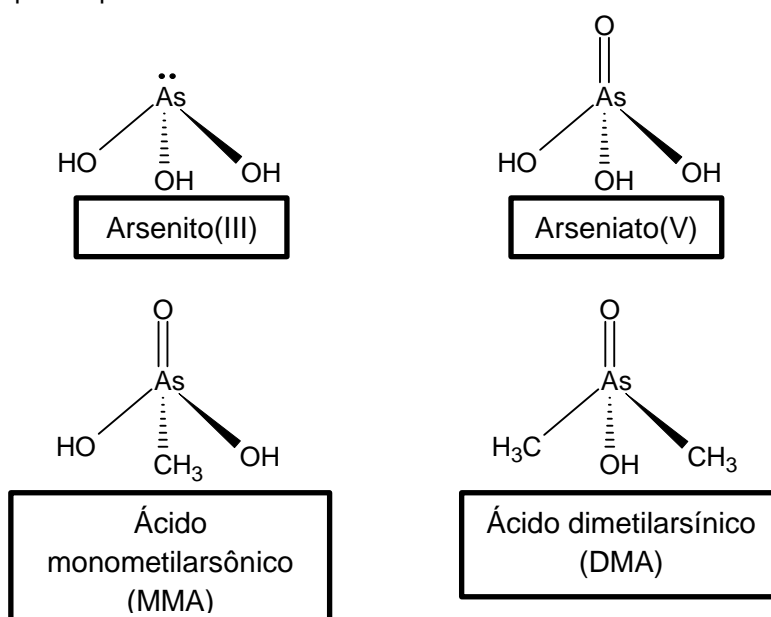
Diante do grande número de pessoas expostas a concentrações de arsênio há a necessidade de pesquisa, desenvolvimento e otimização de metodologias de tratamento alternativas para garantir o acesso a água tratada de modo universal e que possam ser amplamente empregadas com materiais e insumos de baixo custo.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 ARSÊNIO

O arsênio ( $^{75}\text{As}$ ) é o elemento de número atômico 33 e situa-se no grupo do nitrogênio. As valências mais comuns são -3, 0, +3 e +5 e o elemento pode apresentar-se na forma elementar, organoarsênica, arsenietos, arsenitos e arseniatos (Figura 1). O As(III) – trivalente – tende a ser mais tóxico que o As(V) – pentavalente – tanto nas formas orgânicas quanto nas formas inorgânicas, que são as mais abundantes em águas, solos e sedimentos (HENKE, K. R., 2009). As espécies inorgânicas apresentam níveis de toxicidade cerca de 100 vezes maiores em relação às orgânicas, que são as principais vias de excreção do metaloide em animais (MARTINEZ *et al*, 2011).

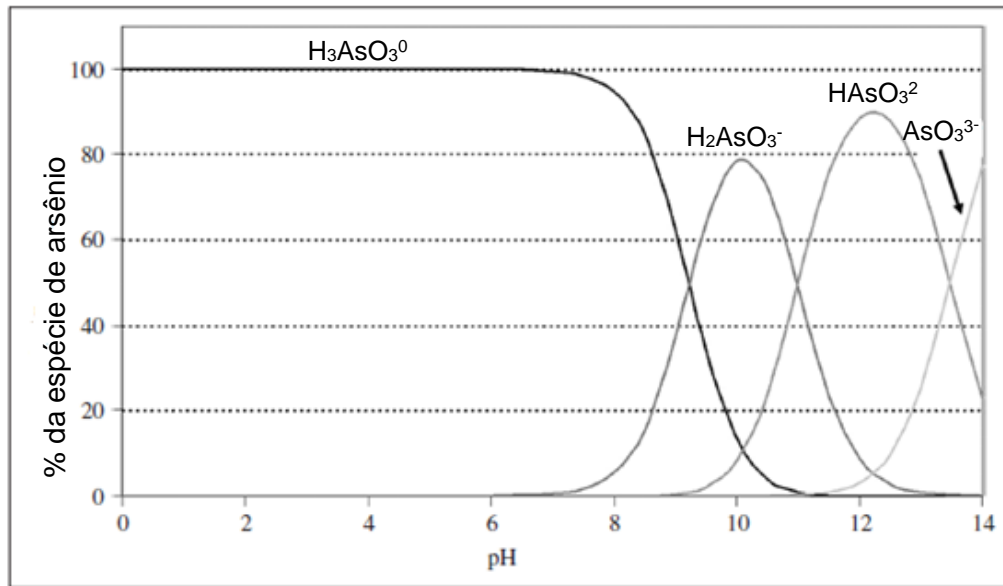
**Figura 1.** Principais espécies de arsênio.



FONTE: Autoria própria.

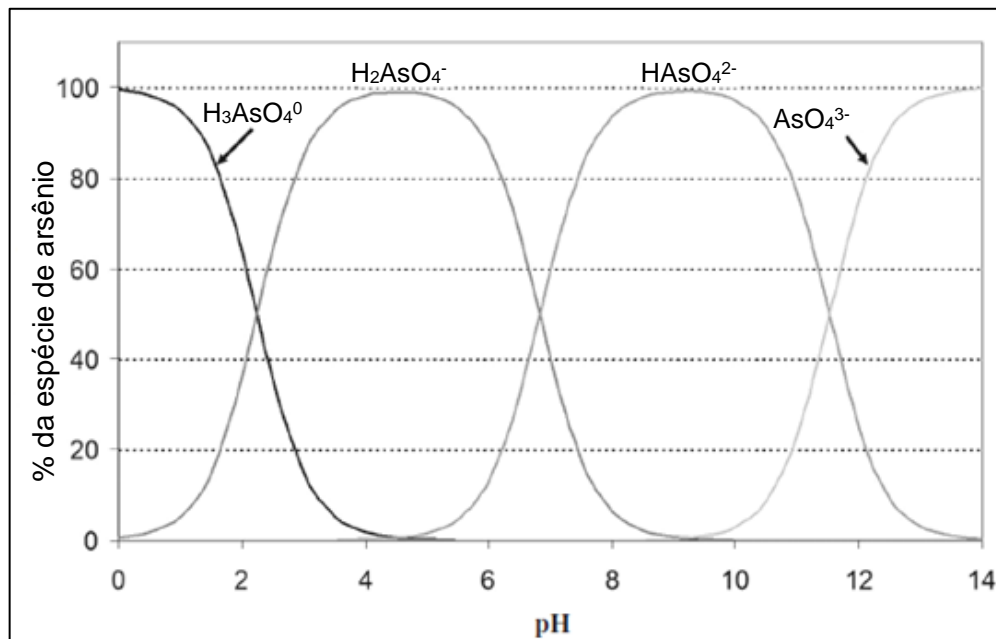
Em ambientes redutores, é mais comum a presença do iAs (III), nas espécies  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ;  $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$ ;  $\text{HASO}_3^{2-}$ ; e  $\text{AsO}_3^{3-}$  (Figura 2), enquanto em ambientes oxidantes a forma iAs (V) é a mais abundante nas espécies  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ;  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ;  $\text{HASO}_4^{2-}$  e  $\text{AsO}_4^{3-}$  (Figura 3), de acordo com o pH (potencial hidrogeniônico).

**Figura 2.** Espécies de ácido arsenioso de acordo com o pH em ambientes redutores.



FONTE: Adaptado de HENKE, K. R., 2009.

**Figura 3.** Espécies de ácido arsênico de acordo com o pH em ambientes oxidantes.



FONTE: Adaptado de HENKE, K. R., 2009.

A ocorrência natural do arsênio pode ser observada principalmente na composição de minérios (Brasil), em decorrência de atividade vulcânica (Chile e Argentina) (BUNDSCHUH, *et al*, 2012), ou em rochas e sedimentos (Bangladesh) (HUG, *et al*, 2001). Por outro lado, existem as contaminações por arsênio decorrentes de ações antropogênicas, principalmente pela aplicação de pesticidas, agentes

preservantes de madeira (CHOONG, *et al*, 2007) e rejeitos de atividades de mineração (BUNDSCHUH, *et al*, 2012).

O trabalho de Figueiredo e colaboradores (2007) identificou diferentes fontes de arsênio no Brasil. Na região do Quadrilátero Ferrífero-MG houve a presença de As no ambiente como consequência da mineração de ouro, enquanto no Vale do Ribeira-SP e Santana-AP, a ocorrência de arsênio foi observada em solos e na mineração de rochas nas quais o elemento encontrava-se associado.

Em um estudo recente, foi realizado o monitoramento de dezenove poços próximos ao rio Paraíba do Sul (RJ), no período de junho de 2016 a agosto de 2017. O metaloide foi detectado em 37 % dos poços, apresentando concentrações no intervalo de 0,13 a 38,8  $\mu\text{g L}^{-1}$  – acima da recomendação de 10  $\mu\text{g L}^{-1}$  do CONAMA e OMS - (MENEQUELLI-SOUZA, *et al*, 2020).

Através da avaliação de sessenta e quatro estudos realizados entre 1985 e 2016 acerca do arsênio no Brasil, De Souza e colaboradores (2019) verificaram que o maior problema do país está associado ao uso indiscriminado de preservantes de madeira, herbicidas e o impacto causado pela mineração.

A ação antropogênica, mais especificamente a mineração, tem sido responsável pela contaminação de águas superficiais em diversos países na América do Sul. Estudos mostram que as regiões de Ponce Enríquez, no Equador (APPLETON *et al*, 2001), do rio Pilcomayo na cidade de Potosí, na Bolívia (ARCHER *et al*, 2005) e nas regiões de Mendoza e San Juan, na Argentina (WILLIAMS, 2001), apresentaram problemas decorrentes da extração de ouro (Au), de estanho (Sn) e de minérios de chumbo-zinco (Pb-Zn), respectivamente.

A partir dos anos 60, o Roxarsone, que é um composto organoarsênico, foi amplamente utilizado como aditivo alimentar para galinhas, perus, suínos e outros animais nos EUA, China e Áustria. Além do papel de aditivo alimentar, ele promovia o crescimento dos animais e inibia parasitas (FU *et al*, 2016). De acordo com o USDA, aproximadamente 8 bilhões de frangos criados para consumo humano foram alimentados com Roxarsone no ano de 2010, nos Estados Unidos. Grande parte deste aditivo alimentar é excretado pelos animais, no entanto pode vir a contaminar corpos hídricos e solos próximos aos locais de criação (CHEN *et al*, 2020).

Em 2011, Dionísio e colaboradores realizaram a determinação de arsênio em amostras da cadeia produtiva de frangos de corte e constataram que, apesar de não haver presença de arsênio no produto final para o consumo humano, foram

detectadas concentrações compreendidas entre  $6,06 \pm 0,14$  e  $36,7 \pm 1,96$  mg kg<sup>-1</sup> de arsênio nas camas de frango (mistura de substrato de excrementos, penas e restos de rações). Estas concentrações se mostraram preocupantes pois esse material pode ser empregado alimentação de ruminantes ou ainda como adubo agrícola, mesmo sendo proibido devido ao alto teor de ureia.

Todavia, existem regiões nas quais há a exposição de populações ao arsênio por fontes naturais. WARREN e colaboradores (2005) destacaram a contaminação de águas subterrâneas, resultado da mobilização do arsênio pentavalente pela dessorção desta espécie dos oxihidróxidos, na província de Tucumán, Argentina. No deserto do Atacama, localizado no Chile, a atividade geogênica faz com que as águas geotermiais da região de El Tatio apresentem concentrações de arsênio na ordem de 27000 µg L<sup>-1</sup> (ROMERO *et al*, 2003).

A solubilidade do arsênio depende de diversos fatores, tais como o pH, temperatura, ação de micro-organismos, força iônica, presença de matéria orgânica e a presença de outras substâncias no meio. Estes fatores contribuem para a fixação ou para sua mobilidade no ambiente. De maneira geral, o trivalente - As (III) é a mais solúvel no meio aquoso, enquanto o pentavalente - As(V) apresenta-se indisponível no meio por estar coprecipitada ou sorvida a compostos como o Ferro (Fe) e oxihidróxidos (CHOONG *et al*, 2007).

Diversas ocorrências da contaminação por As em Bangladesh, Índia, Taiwan, Chile e Argentina (HENKE, K. R., 2009) foram descritas na literatura. A Argentina foi o primeiro país da América Latina a reportar a ocorrência do metaloide em águas subterrâneas no início do século XX em Bell Ville, localizada na província de Córdoba. As lesões na pele causadas pela presença do As na água usada para beber e no preparo de alimentos foi então chamada de doença de Bell Ville (BUNDSCHUH *et al*, 2012).

Um outro país da América Latina que apresenta águas com alto teor de arsênio é o Chile. Acredita-se que cerca de 7% das mortes na região de Antofagasta durante os anos de 1989-1993 foram causadas pela ingestão de águas com concentrações de aproximadamente 500 µg L<sup>-1</sup> (Smith *et al*, 1998).

Podgorski e Berg (2020) criaram um mapa capaz de estimar quais regiões do planeta apresentam águas subterrâneas com concentrações de arsênio superiores a 10 µg L<sup>-1</sup>. O modelo considerou onze variáveis geoambientais e mais de cinquenta mil medições da concentração de arsênio ao redor do globo. Estima-se que cerca de 94

a 220 milhões de pessoas estão potencialmente expostas a águas com altas concentrações do metaloide. Neste aspecto, destaca-se a região da Ásia, que possui 64% da área e 94% da população afetada. Esta alta porcentagem decorre da grande densidade demográfica dos países deste continente, como Índia e China, e do grande número de pessoas nessas regiões que utilizam água sem tratamento prévio.

Deste modo, para o monitoramento e avaliação dos níveis de arsênio e sua conformidade com a legislação vigente é necessário que as águas contaminadas sejam tratadas (CHOONG, *et al*, 2007), diminuindo os problemas de saúde humana e impacto ao meio ambiente.

A pesquisa científica acerca do arsênio nos últimos 120 anos passou por mudanças no foco de interesse através dos tempos. No início do século XX até o final dos anos 60, o metaloide não despertou o interesse da comunidade científica, apesar de já identificado como causador de vários problemas de saúde. No final dos anos 60, os estudos se voltaram a aplicação industrial do arsênio e começou-se a identificar efeitos adversos em um maior número de pessoas. Já nos anos 90, observou-se um grande aumento no número de publicações sobre o tema, em especial sobre os problemas de saúde causados pelo envenenamento da população de Bangladesh e Bengala Ocidental, expostos a águas com altas concentrações do metaloide. No que se refere ao século 21, a pesquisa científica acerca do tema se voltou para temas relacionados a exposição, mobilização e acumulação do arsênio na natureza e nas formas de vida. Além disso, os pesquisadores também buscaram o desenvolvimento e o aperfeiçoamento de métodos de detecção e de técnicas de remoção do arsênio (LI, *et al*, 2020).

## **2.2 TRATAMENTO E REMEDIAÇÃO DE ARSÊNIO**

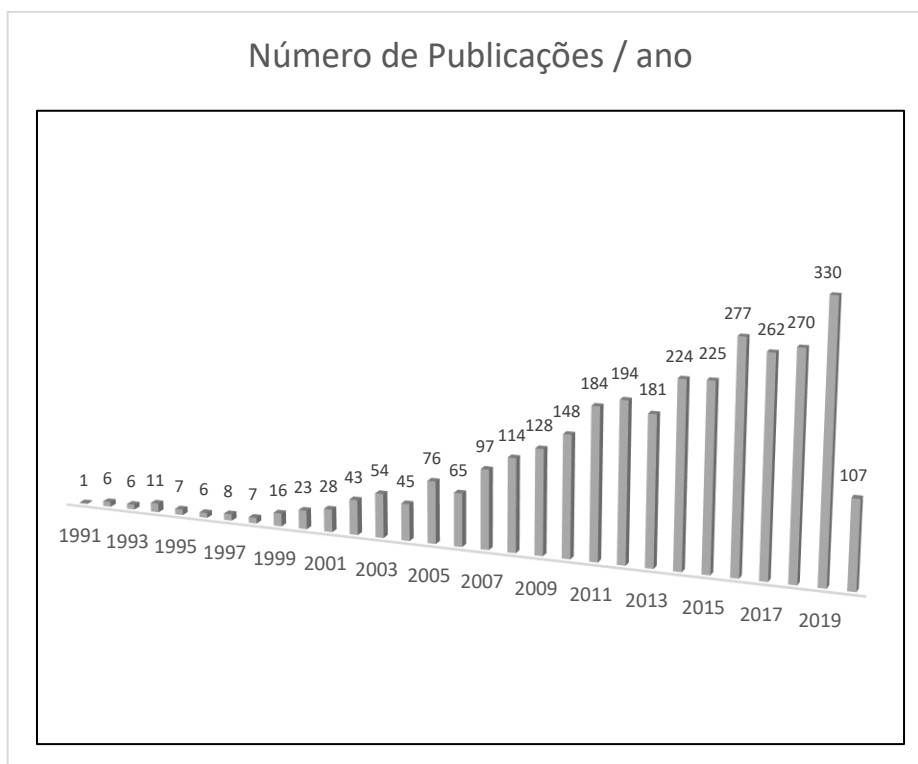
O termo tratamento refere-se a ações de caráter preventivo, tais como coleta, manuseio, transporte e disposição de fontes de contaminação de maneira adequada, por outro lado, o termo remediação é designado para ações corretivas, nas quais já houve a contaminação. Devido às especificidades dos problemas de cada região, como fatores exógenos, espécies e fontes de arsênio, é difícil afirmar que uma tecnologia isolada resolva todos os casos. Geralmente uma remediação bem sucedida e eficiente é fruto de uma associação de técnicas distintas (HENKE, K. R., 2009).

A remoção do arsênio pode ocorrer por diferentes formas e mecanismos, como a coagulação/floculação, precipitação, filtração em membrana, adsorção e troca iônica (SARKAR, A., PAUL, B., 2016). No Brasil, os sistemas convencionais de tratamento de água removem o arsênio por meio da coagulação/floculação utilizando o sulfato de alumínio ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) ou outros coagulantes, seguido das etapas de decantação e de filtração (SABESP, 2020).

Os sistemas convencionais de tratamento de água são eficientes para que os níveis de arsênio não ofereçam riscos à população dos grandes e médios centros urbanos. No entanto, os mais afetados são os moradores de comunidades afastadas, geralmente rurais, que utilizam águas não tratadas de cursos naturais e/ou poços (BUNDSCHUH, *et al*, 2012). Para este grupo de pessoas, faz-se necessário o desenvolvimento e aplicação de tecnologias alternativas para o tratamento de água.

Por meio de pesquisa bibliométrica na base de dados Web of Science (WoS), no dia 11/05/2020 foi realizada uma busca pelo tópico “*arsenic removal*”, retornando 3155 resultados. Por meio das ferramentas da própria base de dados foi possível avaliar o número de publicações feitas por ano (Figura 4) e a quantidade de publicações por nacionalidade dos autores sobre este tema (Figura 5).

**Figura 4.** Número de publicações por ano sobre “Arsenic Removal” na base de dados Web of Science.

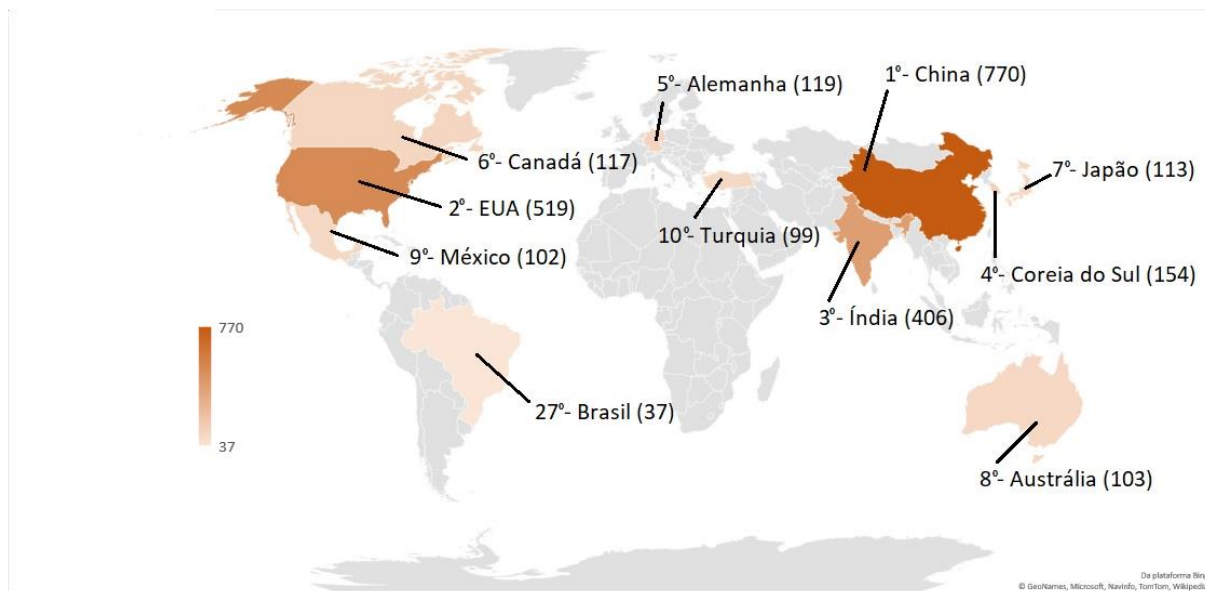


FONTE: Autoria Própria.

A Figura 4 apresenta o número de trabalhos publicados entre 1991 e 2020, com o termo “Arsenic Removal” presente no título, resumo, ou palavra-chave dentro da base de dados Web of Science. Foi possível observar poucos trabalhos sobre este tema no início dos anos 90, no entanto, com o surgimento dos conceitos de desenvolvimento sustentável e de química verde, a pauta ambiental relacionada à qualidade de vida ganhou destaque. Desde então, verificou-se um aumento gradual na quantidade de publicações, indicando que a problemática do arsênio no mundo ainda é um tema que requer atenção e dedicação por parte dos governos, pesquisadores e órgãos sanitários.

Ainda por meio da ferramenta disponibilizada pela base de dados do WoS, para esta mesma pesquisa, foi possível realizar um levantamento sobre a nacionalidade dos autores com o maior número de publicação de trabalhos científicos sobre este tema. Na Figura 5, foram elencados os 10 países que se destacam nesta categoria, além do Brasil, que ocupou a vigésima sétima posição.

**Figura 5.** Países com maior número de publicações sobre “Arsenic Removal” que constam na base de dados Web of Science.



FONTE: Autoria Própria.

É possível afirmar que há correlação entre a nacionalidade dos autores que mais publicam sobre o tema “Arsenic Removal” (destacados no mapa da Figura 5) e as populações que estão expostas a alguma fonte de arsênio. China, Estados Unidos, Japão (HOANG, et al, 2019 e JAIN, et al, 2000), Índia (MAJUMDER, et al, 2013), Alemanha (FEISTEL, et al, 2016), Canadá (HU, et al, 2019), México (SARIÑANA-

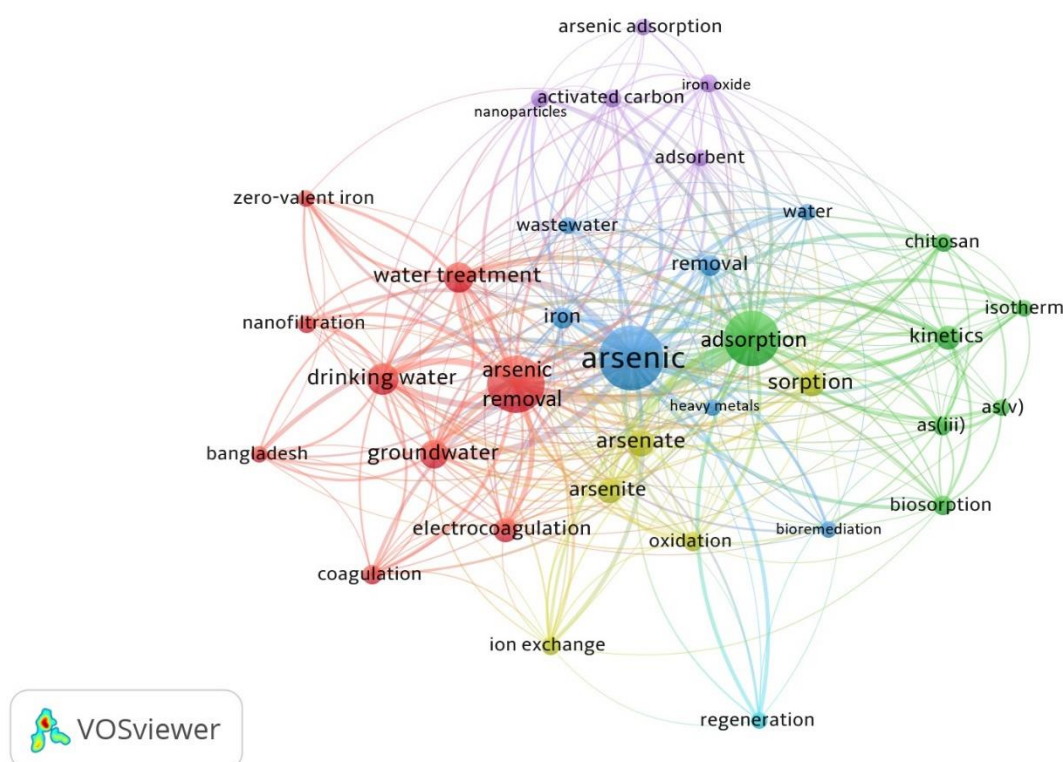


RUIZ, et al, 2017) e Turquia (GUNDUZ, et al, 2015) apresentam fontes hídricas contaminadas por arsênio oriundos da própria natureza, enquanto a contaminação na Coreia do Sul (CHOI, et al, 2016) possui origem antropogênica, proveniente da atividade de mineração.

Os autores brasileiros possuem 37 publicações na base de dados WoS, referentes à contaminação de águas e solos tanto por causas naturais (DOS SANTOS, et al, 2017 e MENEGUELLI-SOUZA, et al, 2020) quanto por causas antropogênicas, como atividades de mineração (DE SOUZA, et al, 2019).

Através dos dados coletados a partir da pesquisa aplicados ao software VOSviewer®, foi criado um mapa bibliométrico a partir das 34 principais palavras chave encontradas na pesquisa (Figura 6).

**Figura 6.** Mapa bibliométrico de co-ocorrência de palavras chave a partir dos 3155 resultados.



FONTE: Autoria Própria.

O tamanho de cada círculo é proporcional ao número de vezes em que a palavra chave em questão se repete na pesquisa. Os círculos que possuem correlação com os outros são ligados pelas linhas, que formam as redes e quando há

a correlação entre um grupo de palavras chave, formam-se os *clusters*, identificados pelas diferentes cores dos círculos e linhas (VAN ECK, N; WALTMAN, L. 2010).

No mapa (Figura 6) foi possível observar que a pesquisa pelo termo “arsenic removal” apresentou três círculos visivelmente maiores do que os outros, sinalizando uma maior ocorrência das palavras chave “*arsenic*”, “*arsenic removal*” e “*adsorption*”. Além disso, verificaram-se círculos nos quais os rótulos indicam onde ocorre a contaminação, tanto geograficamente, representado por “*Bangladesh*”, como fisicamente, representados por “*groundwater*”, “*drinking water*”, “*wastewater*” e “*water*”. Também apareceram na figura, ligados ao contaminante e às fontes de contaminação, alguns dos métodos de tratamento/remediação utilizados, como “*coagulation*”, “*eletrocoagulation*”, “*nanofiltration*”, “*ion exchange*”, “*oxidation*”, “*bioremediation*”, “*adsorption*”, “*sorption*” e “*biosorption*”.

Wang e colaboradores (2019) realizaram estudos da remoção de arsênio(V) de soluções alcalinas lixiviadas da produção de ouro, por meio da precipitação com o ferro. A metodologia foi aplicada em temperatura ambiente e em diferentes razões molares de Fe:As e pHs, apresentando taxas de remoção de até 99,99%.

Por meio da associação de técnicas, Chiavola e colaboradores (2019) descontaminaram águas subterrâneas localizadas na região central da Itália. O processo aplicado foi dividido em duas etapas: o pré-tratamento, por filtração com areia e a adsorção por uma resina de troca iônica comercial, feita com óxidos de ferro. Esta resina apresentou grande capacidade de adsorção e capacidade de ser regenerada, quando exaurida. O processo foi capaz de reduzir a concentração de arsênio de 1 mg L<sup>-1</sup> para valores inferiores a 0,01 mg L<sup>-1</sup>, em acordo com a especificação local, a um custo de 0,50 €/m<sup>3</sup> de água purificada.

Por meio da biotransformação, o iAs foi convertido em glicerol-arsenoaçúcar e fosfato arseno-açúcar, e após a atividade microbiana, essas espécies foram transformadas em arsenobetaina, que apresenta toxicidade inferior às espécies inorgânicas. Por meio da manipulação genética da alga *Chlamydomonas reinhardtii*, verificou-se uma eficiência 3 vezes superior na capacidade de remoção do arsênio pentavalente, quando comparada à espécie nativa (RAMÍREZ-RODRÍGUEZ *et al*, 2019).

Outra metodologia que garante a descontaminação de matrizes aquáticas sem a adição de reagentes químicos é o uso de membranas de nanofiltração e osmose reversa. A durabilidade das membranas e o fato de não haver a formação de

lamas, como no caso da coagulação, são as principais vantagens da técnica, além do alto rendimento alcançado (~100%) (FIGOLI, et al, 2020).

A partir das diferentes técnicas observadas no mapa conceitual e resumidamente apresentadas acima, criou-se uma tabela comparativa dos trabalhos publicados e suas respectivas taxas de remoção de arsênio (Tabela 1).

**Tabela 1.** Comparação das técnicas utilizadas na remoção de arsênio.

<b>Autor</b>	<b>Técnica Utilizada</b>	<b>Taxa de remoção (%)</b>	<b>Concentração inicial de arsênio (mg/L)</b>
<b>WANG, et al, 2019<sup>1</sup></b>	Precipitação	23,63 99,99	1897,82 0,17
<b>CHIAVOLA, et al, 2019</b>	Filtração e Adsorção	99	~1
<b>RAMÍREZ-RODRÍGUEZ et al, 2019<sup>1</sup></b>	Biotransformação	12,5 20	2,0 0,5
<b>FIGOLI, et al, 2020<sup>1</sup></b>	Nanofiltração	96 98	0,59 1,18

FONTE: Autoria Própria.

<sup>1</sup> O trabalho em questão apresentou 3 ou mais resultados, sendo aqui retratado apenas os melhores e piores índices de remoção.

A partir das diferentes técnicas e das diferentes concentrações iniciais de arsênio, na maioria dos trabalhos houve a ocorrência de altas taxas de remoção, alcançando os limites determinados pela OMS (10 µg L<sup>-1</sup>), tornando a matriz aquática remediada apta ao consumo humano, no que se refere à concentração de arsênio, exclusivamente.

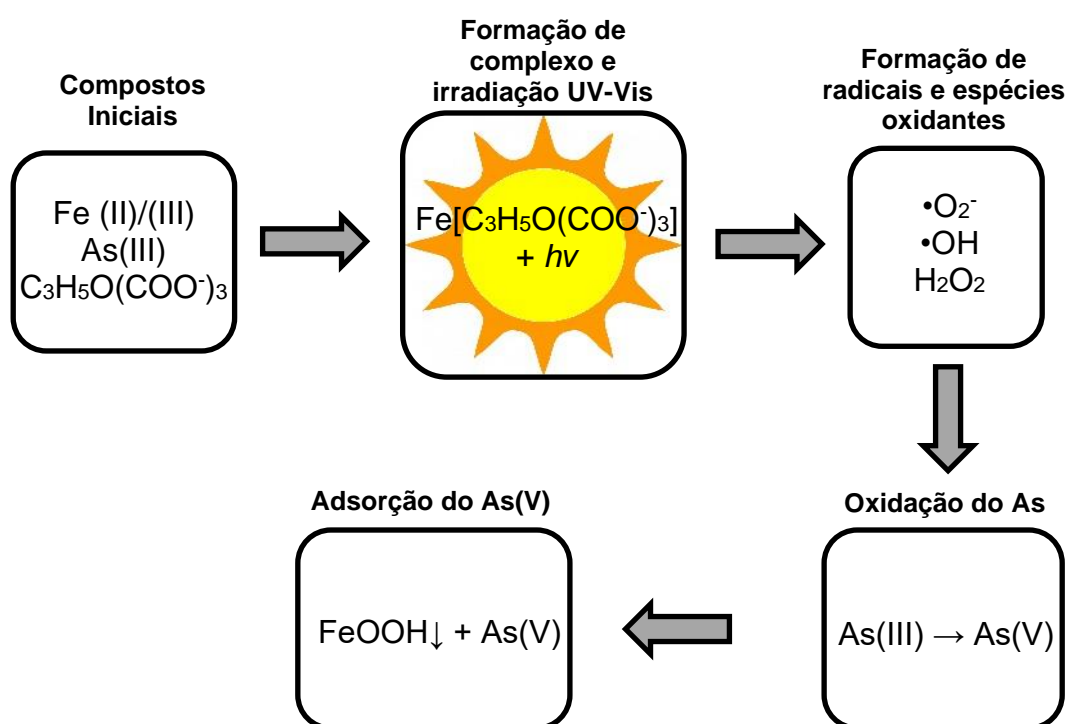
Além das técnicas mostradas no mapa conceitual e na Tabela 1, existem outros processos eficientes e de baixo custo aplicados no tratamento da água em diferentes locais, como o processo SORAS, aplicado inicialmente em Bangladesh.

### **2.3 MÉTODOS ALTERNATIVOS DE REMOÇÃO DE ARSÊNIO – SORAS**

Em 1997, foi estabelecido um procedimento de oxidação foto-assistida empregando a radiação solar em soluções com arsênio dissolvido, com posterior adição de sais de ferro para o tratamento de efluentes ácidos de atividades de mineração. A espécie oxidada poderia, posteriormente, ser tratada ou removida por meio de precipitação ou co-precipitação, desenvolvendo o processo SORAS. (KHOE,

*et al.* 1997). O SORAS é um processo simples que se baseia em irradiar luz solar sobre águas contaminadas introduzidas em recipientes transparentes ao UV-A, para reduzir os níveis de arsênio da água para o consumo humano. De maneira geral, a remoção ocorre em duas etapas: a primeira consiste na foto-oxidação do As(III) para As(V), seguida pela sua adsorção aos óxidos e hidróxidos de  $\text{Fe}^{3+}$ . A segunda etapa acontece pela decantação dos óxidos e hidróxidos de ferro(III) no fundo do recipiente com o As(V) adsorvido na superfície destes sólidos (WEGELIN *et al.*, 2000) (Figura 7).

**Figura 7.** Principais processos e reações envolvidas no processo SORAS.



FONTE: Autoria Própria.

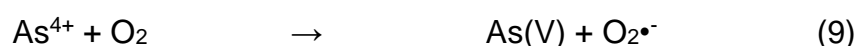
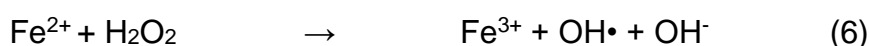
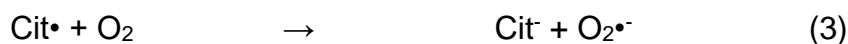
A eficiência de remoção de arsênio é extremamente dependente da composição da matriz química envolvida e das condições operacionais (CHOONG, 2007).

Hug e colaboradores (1997) adicionaram ácido cítrico (Cit) às amostras como modelos de ácidos policarboxílicos e verificou-se que sua presença concomitante com sais de  $\text{Fe(III)}$  levaram a formação de complexos Fe-Citrato (Fe-Cit), que são fotolisados dando origem a radicais livres e íons  $\text{Fe(II)}$  (equações (1) e (2)).





Estudos sugerem que os radicais livres formados na fotólise do complexo (Fe-Cit) (equações (3) a (6)) oxidam o  $\text{As}^{3+}$  a  $\text{As}^{5+}$  (equações (7) a (9)) e reagem de forma mais rápida e eficiente do que na ausência do citrato (HUG, *et al*, 2001).



Os íons férricos em solução aquosa tendem a ser hidrolisados (equações 10 a 12) e precipitam, inicialmente na forma amorfa, que posteriormente se torna cristalina, geralmente na forma de goetita (equação 13) (GRUNDL, T., DELWICHE, J., 1993).



Quando os fótons de radiação UV são absorvidos pelo ferro, além da redução da espécie férrica a ferrosa, há a produção de radicais hidroxila altamente reativos e não seletivos, produzindo mais espécies reativas de oxigênio, que convertem o arsênio trivalente a sua forma pentavalente, através de espécie intermediária  $\text{As}^{4+}$  (O'Farrell *et al*, 2016), conforme mostrado nas equações 7, 8 e 9.

Visto que o processo tem por objetivo a melhoria na qualidade da água de populações afastadas dos grandes centros, a oxidação do As(III) a As(V) para posterior remoção deve se dar sem ajuste de pH ou adição de produtos químicos, utilizando-se apenas materiais de fácil acesso e disponíveis localmente.

Hug e colaboradores (2001) alcançaram remoções da ordem de 90%, por meio da radiação solar em garrafas PET e com adição de suco de limão como fonte de citrato. Neste trabalho, a concentração de arsênio foi de  $500 \mu\text{g L}^{-1}$  e a de ferro  $5 \text{ mg L}^{-1}$ , de modo a simular a concentração endógena do metal nas águas encontradas em Bangladesh. Posteriormente, Garcia e colaboradores (2004) voltaram as atenções para o entendimento das variáveis do processo, como as concentrações de ferro e do íon citrato, o tempo de irradiação, o mecanismo de formação do sólido de ferro, a taxa de oxidação do As(III) a As(V) e sua adsorção nos sólidos.

Em seu trabalho, Majumder e colaboradores (2013), propuseram a substituição da fonte de ácido cítrico. O ácido cítrico foi extraído do limão, da lima (conhecida localmente na Índia como kagzi lebu) e do tomate, que apresentou o melhor resultado na remoção de arsênio. A Tabela 2 apresenta trabalhos sobre SORAS em diferentes condições experimentais e as taxas de remoção de As.

**Tabela 2.** Condições experimentais e resultados do processo SORAS empregadas em trabalhos publicados.

Autor	[Fe] ( $\text{mg L}^{-1}$ )	[Citrato] ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Fonte de Citrato (Suco)	Tempo de Irradiação (h)	Taxa de remoção de arsênio (%)	Concentração inicial de arsênio ( $\text{mg L}^{-1}$ )
<b>WEGELIN <i>et al</i>, 2000</b>	5	7,7 - 15,4	Limão	3	90	0,5
<b>LARA <i>et al</i>, 2006</b>	1-9	1,92 - 9,6	Limão	4	97	0,5
<b>GARCIA <i>et al</i>, 2004</b>	3-9	0,058	Limão	3	100	0,277
<b>MAJUMDER <i>et al</i>, 2013</b>	2-6	24-48	Limão	4	73	0,5
		22,9-45,8	Lima	4	50	
		17-50	Tomate	4	88	

FONTE: Autoria própria.

Por se tratar de um problema de extensão global, a contaminação por arsênio de cada região apresenta características singulares e o seu tratamento deve ser individualizado de modo a satisfazer as necessidades específicas da região afetada, portanto a busca por inovações tecnológicas eficientes e de baixo custo se faz necessária.

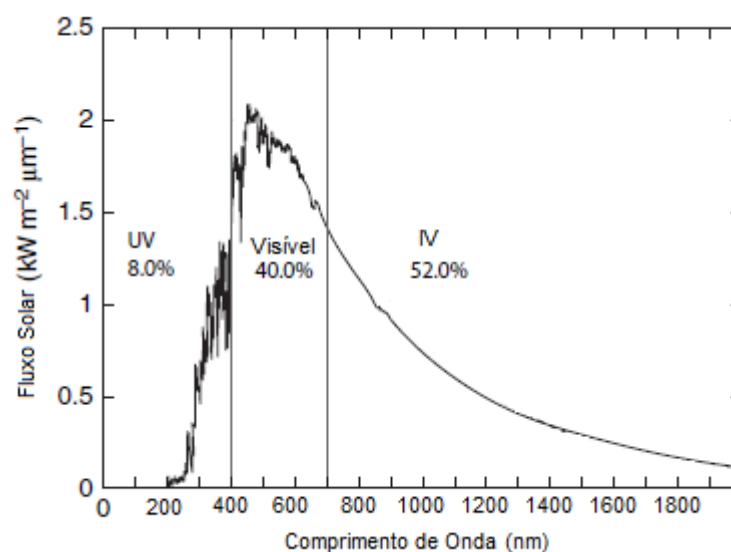
## 2.4 RADIAÇÕES NATURAL E ARTIFICIAL – APLICAÇÕES NA FOTOQUÍMICA

A luz pode ser definida como uma radiação eletromagnética. É uma onda que se propaga no espaço com componentes de campo elétrico e magnético e que possui comportamento como onda e como partícula, caracterizando a chamada dualidade onda-partícula (HAGE, et al, 2012). Uma das propriedades da luz em forma de onda é a sua frequência, que consiste no número de ciclos por segundo ou Hertz (Hz) e que está diretamente relacionada à energia. Já o comprimento de onda ( $\lambda$ ) da luz é definido pela distância entre uma crista e outra e geralmente é expresso em nanômetros (nm) (HAGE, et al, 2012).

A radiação ultravioleta, ou radiação UV, é aquela que possui comprimento de onda inferior a 400 nm e possui alta energia, já a radiação infravermelha (IV) possui comprimento de onda superior a 800 nm, com menor energia. A radiação visível, por sua vez, está compreendida entre as radiações UV e IV (ATKINS, 2012). A radiação Ultravioleta pode ainda ser subdividida em quatro regiões: UV vácuo (100-200nm), UV-C (200-280nm), UV-B (280-315nm) e UV-A (315-400nm) (FREITAS et al, 2012).

A luz do Sol tem papel fundamental na vida do planeta, fazendo parte da fotoquímica atmosférica (principalmente raios UV), que mantêm o planeta aquecido e por meio da radiação visível, que estabelece processos vitais tais como a fotossíntese. O espectro da luz solar (Figura 8) abrange desde os raios UV até a região do IV (SOKOLIK, 2008).

**Figura 8.** Espectro solar no topo da atmosfera da Terra e bandas de luz UV, visível e IV.



FONTE: Adaptado de SOKOLIK, 2008.

Um dos maiores desafios da humanidade nos últimos anos é suprir a demanda energética de maneira limpa, ou sustentável. A energia solar, tem ganhado destaque nos últimos anos pelo fato de ser uma energia renovável, por ter apresentado um constante melhoramento de sua eficiência e redução em seus custos de produção (LIU, 2018).

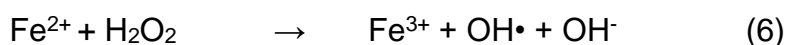
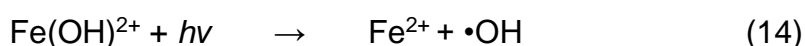
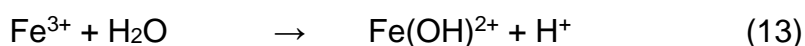
Em países em desenvolvimento que carecem de água potável, entretanto dispõem de radiação solar em abundância, o método SODIS (Solar Desinfection) se apresenta como uma tecnologia simples, eficiente e viável para a inativação de patógenos. O SODIS requer apenas que a água contaminada seja introduzida em recipientes transparentes, geralmente garrafas PET, e seja exposta à radiação solar por longos períodos de tempo (KEOGH, et al, 2015).

Apesar da eficiência do SODIS, nem todos os contaminantes presentes em águas podem ser eliminados pela radiação solar isolada. Quando há uma contaminação severa, com toxicidade elevada e que não pode ser tratada biologicamente, pode-se recorrer aos Processos Oxidativos Avançados (POAs) para a descontaminação. Os POAs se baseiam na geração de fortes radicais oxidantes, como o radical hidroxila  $\bullet\text{OH}$  ( $E_0 = 2,8\text{V}$ ), que se forma em uma reação fotocatalítica da energia solar na presença de oxigênio na solução. Esses radicais reagem com



compostos orgânicos, clivando ligações e transformando-os, gradativamente, em gás carbônico e água (BLANCO, et al, 2009).

Quando complexos de Fe(III) são irradiados, ocorre a promoção de um elétron de um orbital centrado no ligante para um orbital centrado no metal, chamada de transferência de carga ligante-metal (*ligand to metal charge transfer*), que implica na redução de Fe(III) a Fe(II) e oxidação do ligante. São as chamadas reações do tipo foto-Fenton, representadas nas equações 14, 15 e 6 (NOGUEIRA et al, 2007).



Visto que os íons de  $\text{Fe}^{3+}$ , produtos da reação representada na equação (6), são regenerados e podem ser reinseridos como reagentes na equação (13), verifica-se que um ciclo é estabelecido.

O processo foto-Fenton destaca-se por apresentar alta eficiência na remoção de contaminantes orgânicos em meio aquoso atuando com pressão ambiente, baixas temperaturas e na presença de um catalisador de baixo custo (Fe). No entanto, o processo encontra limitações dada a necessidade de correção do pH antes e depois da oxidação (DIYA'UDDEEN et al, 2012).

A máxima eficiência de degradação de compostos orgânicos por meio do processo foto-Fenton é observada em uma estreita faixa de pH (2,5 a 3,0). Em pH's superiores a 3, verifica-se que há a precipitação do Fe(III), que diminui muito a interação com o peróxido de hidrogênio (e conseqüentemente a geração de  $\bullet\text{OH}$ ) e em valores abaixo de 2,5, as altas concentrações de  $\text{H}^+$  reagem com os radicais hidroxila (NOGUEIRA et al, 2007).

Segundo Wang e colaboradores (2016), é possível estender o pH ótimo do processo foto-Fenton até a próximo da neutralidade, através da inibição da precipitação dos íons ferro por meio da complexação com ligantes como o oxalato, o citrato, o EDTA, dentre outros. A formação dos complexos de ferro ajuda na absorção de luz, pois estendem a banda de absorção para a região do visível e o aumento da carga orgânica no meio é irrelevante, pois geralmente estes compostos são totalmente mineralizados ao final do processo (NOGUEIRA et al, 2007).

Diversos trabalhos fazem o uso da radiação solar, que é uma fonte de energia limpa, renovável e gratuita, mas também é possível utilizar-se de fontes artificiais de radiação, tais como as lâmpadas de vapor de mercúrio, que possuem bandas específicas em seu espectro de emissão ou aquelas de espectro mais amplo, que simulam a radiação solar, como é o caso das lâmpadas de tungstênio.

No trabalho de Shetty e colaboradores (2016), realizaram a degradação fotocatalítica do fármaco ciprofloxacino (CFX) através de irradiação solar e artificial, por meio do uso de lâmpada de tungstênio 400W ( $\lambda = 200-800\text{nm}$ ). Os estudos cinéticos indicaram uma degradação de pseudo primeira ordem e na presença da irradiação solar a constante de velocidade apresentou-se 1,7 vezes superior quando comparada com a radiação artificial.

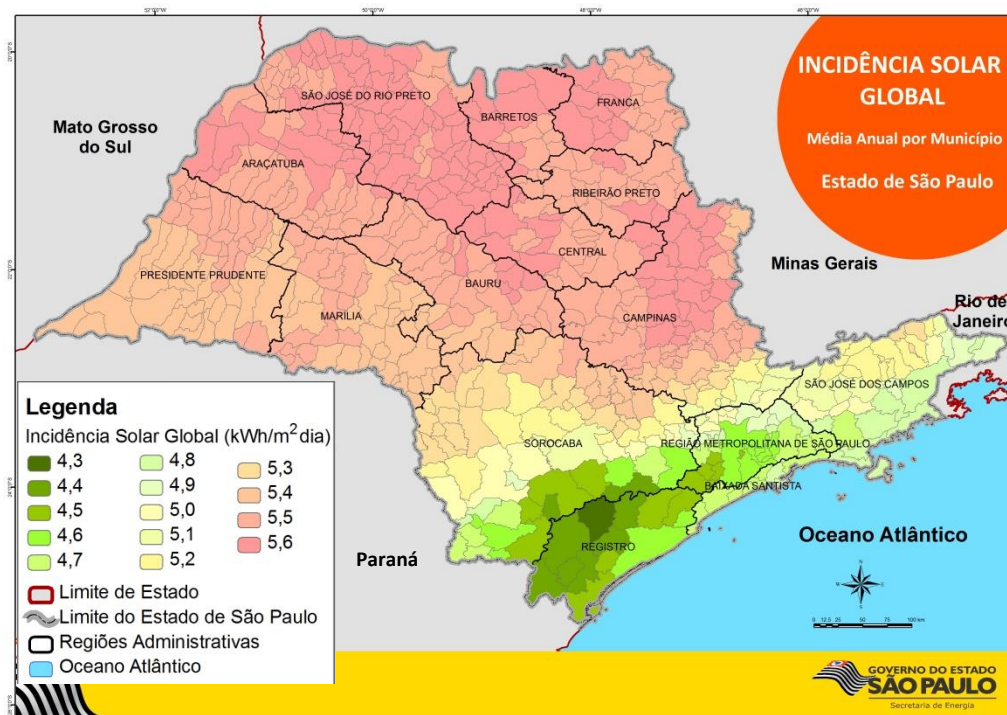
No trabalho de Freitas e colaboradores (2012), o estudo cinético indicou que a radiação solar e artificial (UV-A – lâmpada de vapor de mercúrio) apresentaram eficiências de degradação do composto microcistina-LR muito similares. Durán e colaboradores (2018), desenvolveram um reator autônomo que utiliza a radiação solar e, quando necessário, radiação artificial através de lâmpadas de vapor de mercúrio ( $\lambda = 254\text{nm}$ ) em um processo Solar/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>. A utilização da radiação artificial pode superar algumas limitações, como a atenuação da luz solar. Através da combinação das duas radiações, alcançou-se até 85% de mineralização do composto anilina no período de 120 minutos.

No que se refere a remoção de arsênio, o uso da radiação solar como fonte de energia pode ser dividido, em linhas gerais, em duas categorias: fotocátalise e a geração de energia elétrica como força motriz para o funcionamento de um sistema de tratamento.

Otter e colaboradores (2017) desenvolveram um sistema de tratamento de água no qual a energia solar foi transformada em energia elétrica através de painéis solares. Essa energia elétrica foi utilizada para bombear a água contaminada pelo sistema e na geração de gás cloro em uma célula eletrolítica, visando oxidar o As(III) a As(V), para posterior co-precipitação e filtração (~100% de remoção). O sistema de tratamento de água desenvolvido por Gonzalez e colaboradores (2017), também movido a partir da energia elétrica oriunda da radiação solar, removeu o arsênio por meio da combinação das técnicas de troca iônica, e adsorção com um sistema de eletrodialise (>99,9% de remoção).

Segundo a Secretaria de Infraestrutura e Meio Ambiente (antiga Secretaria de Energia), a região de São José do Rio Preto é uma das regiões com maior incidência solar global média do Estado de São Paulo, conforme mostra Figura 9 e o desenvolvimento e otimização de métodos para remediação de contaminantes é altamente favorecida por este tipo de radiação.

**Figura 9.** Incidência Solar Global do Estado de São Paulo.



FONTE: Adaptado de GOVERNO DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2017.

## 2.5 PLANEJAMENTO FATORIAL – Otimização do Processo

Segundo Pereira Filho (2018), a otimização de experimentos deve ser realizada a partir de fatos concretos, embasados de forma estatística, científica e matemática. Quando a maximização de resultados tenta ser alcançada a partir do empirismo, de forma negligente, há um desperdício de tempo, recursos e conclusões pouco confiáveis.

Os planejamentos fatoriais são ferramentas que contribuem na otimização de processos em diversas áreas da pesquisa e do setor industrial. Tal ferramenta vai ao encontro dos princípios da Química Verde, pois possibilita a realização de um menor número de experimentos, quando comparado ao método univariado, gerando

economia de recursos (PEREIRA, 2018). Com o intuito de maximizar a resposta (resultado desejado), é possível realizar planejamentos fatoriais específicos que geram modelos matemáticos capazes de prever resultados em variadas condições, representados por gráficos de superfície (NOVAES, 2017).

A triagem das variáveis, ou o entendimento preliminar do sistema, pode ser obtido através da execução de planejamentos fatoriais completos ou fracionários, de acordo com o número de variáveis avaliadas. Para realizar a otimização por meio de gráficos de superfície gerados por modelos matemáticos, é necessária a realização de um novo planejamento fatorial específico, que pode ser do tipo “Composto Central”, quando todas as variáveis apresentam igual grau de importância; do tipo “Doehlert”, quando há diferença na influência das variáveis ou do tipo “Box-Behnken”, quando condições extremas não podem ser testadas (PEREIRA, 2018).

Por fim, os modelos matemáticos gerados devem ser avaliados no que diz respeito a capacidade de predição dos resultados e, se satisfatório neste quesito, deve-se proceder para a validação do modelo proposto, que consiste na realização de experimentos na condição apontada como ótima e verificar se o resultado predito corresponde ao resultado efetivamente obtido empiricamente (PEREIRA, 2018).

Dada a necessidade de desenvolvimento e aprimoramento de metodologias alternativas para garantir o acesso universal à água com qualidade, a quimiometria e o planejamento fatorial são ferramentas que podem ser utilizadas na busca pelas melhores condições para remoção de arsênio das matrizes aquáticas.

No trabalho de Lara e colaboradores (2006), utilizou-se o método de Box-Behnken aplicado ao processo SORAS, variando-se as concentrações de íons citrato, ferro e arsênio, alcançando-se inicialmente remoções de 20,00 a 97,31%. Após a otimização das condições, aproximadamente 95% do arsênio (V) foi removido de amostras de águas naturais contendo aproximadamente  $1 \text{ mg L}^{-1}$  após apenas 1h de irradiação solar.

### **3 OBJETIVOS**

#### **3.1 OBJETIVOS GERAIS**

O presente trabalho teve por objetivo principal o estudo e a otimização sistemática das variáveis envolvidas no processo SORAS para descontaminação de águas contendo arsênio inorgânico.

#### **3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Avaliação dos efeitos das variáveis e da interação entre elas na eficiência da remoção de arsênio inorgânico de águas sintéticas;
- Obtenção de um gráfico de superfície para a determinação das condições ótimas de remoção do metaloide em amostras sintéticas por meio de planejamento do tipo Doehlert;
- Validação do modelo proposto;
- Concepção e construção de uma câmara de foto oxidação, para a aplicação do processo SORAS por meio de irradiação artificial;
- Aplicação da condição otimizada para a remoção de arsênio em amostras reais.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 PROCEDIMENTOS INICIAIS

Antes do uso, todas as vidrarias, tubos plásticos (Falcon®), ponteiras e frascos foram descontaminados e desmineralizados, por meio de lavagem com Extran® (detergente livre de metais), seguidos de imersão em banho ácido contendo ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) 10% por 24 horas e enxaguados com água ultrapura.

Para o preparo das curvas analíticas de calibração, de concentrações 0,1; 0,5; 2; 5; 10 e 15 µg L<sup>-1</sup>, foi utilizado o padrão Fluka®Analytical traceCert® CRMs for ICP-MS lote BCBJ7866V, de concentração 1000 ± 2 mg L<sup>-1</sup>, por meio da diluição de soluções com concentrações intermediárias.

As amostras sintéticas contaminadas por arsênio III e V foram preparadas a partir de soluções estoque, posteriormente diluídas, dos sais (meta) arsenito de sódio (NaAsO<sub>2</sub>, lote SLBP7487V, Sigma Aldrich®) e arseniato de sódio dibásico heptahidratado (Na<sub>2</sub>HAsO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O, lote SLBR9532V, Sigma Aldrich®), respectivamente.

As soluções estoque de ferro II e III foram preparadas a partir dos sais de Sulfato Ferroso Amoniacal hexahidratado (Fe(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, lote 150801, Synth®) e Cloreto de Ferro(III) (FeCl<sub>3</sub>, lote STBH4253, Sigma Aldrich®), respectivamente. O preparo da solução estoque de ácido cítrico (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>, lote MKBZ7078V, Sigma Aldrich®), assim como as demais, foi efetuado com água ultrapura.

O material de referência certificado utilizado foi o NIST 1640a (trace elements in water), que possui valor certificado de arsênio total de 8,010 ± 0,067 µg kg<sup>-1</sup> para otimização do método e avaliação da exatidão.

As determinações de arsênio total foram realizadas em ICP-MS (Perkin Elmer, modelo Nexlon 300X) operando nos modos padrão e KED, com os gases gerador de plasma (Argônio 99,999%) e colisional (Hélio 99,999%), obtidos junto à White Martins.

Para que houvesse um acompanhamento mais específico da radiação incidente nas amostras foram usados dados da Incidência Solar Global diária na base de dados do Qualar (Qualidade do Ar – CETESB – estação São José do Rio Preto, localizada na Rua Jales 3055, a aproximadamente 5 km da Unesp) dos dias em que houve irradiação de amostras e foram executados os experimentos.

## 4.2 TRIAGEM DAS VARIÁVEIS - PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO 2<sup>4</sup>

Visando avaliar a taxa de remoção de arsênio em meio aquoso por meio do SORAS, executou-se um planejamento fatorial completo com quatro variáveis (2<sup>4</sup>), no qual foram variados em dois níveis (-1 e 1) os parâmetros: ângulo de incidência de radiação (90 e 45 graus), concentrações de ferro (Fe) e de citrato (Cit<sup>3-</sup>) (4 e 10 mg L<sup>-1</sup>) e duas fontes de citrato (sucos de limão e laranja), apresentados na Tabela 3.

**Tabela 3.** Configuração dos 16 experimentos do planejamento fatorial completo 2<sup>4</sup>.

Experimento	Ângulo de Incidência de radiação (°)	[Fe] (mg L <sup>-1</sup> )	[Citrato] (mg L <sup>-1</sup> )	Fonte de Cit <sup>3-</sup>
1	90	4	4	Limão
2	45	4	4	Limão
3	90	10	4	Limão
4	45	10	4	Limão
5	90	4	10	Limão
6	45	4	10	Limão
7	90	10	10	Limão
8	45	10	10	Limão
9	90	4	4	Laranja
10	45	4	4	Laranja
11	90	10	4	Laranja
12	45	10	4	Laranja
13	90	4	10	Laranja
14	45	4	10	Laranja
15	90	10	10	Laranja
16	45	10	10	Laranja

FONTE: Autoria Própria.

As concentrações de ferro e de citrato empregadas foram estabelecidas a partir das concentrações utilizadas previamente nos trabalhos de MAJUMDER e colaboradores (2013) e GARCIA e colaboradores (2004) e mantendo as proporções determinadas como ótimas estabelecidas por LARA e colaboradores (2006).

Determinou-se que o período de irradiação seria de 5 horas, que foi o tempo máximo de exposição no qual não haveria a ocorrência de sombras no local designado para a condução dos experimentos e acima do tempo descrito na literatura – por volta de 4 horas. Além disso, considerou-se o horário de verão (quando aplicável) e a distribuição de iguais períodos anterior e posteriormente ao momento de máxima

radiação solar, que foi constatado como sendo às 13 h através dos dados obtidos junto ao Qualar.

No dia anterior à irradiação foram preparadas as soluções de arsênio trivalente  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$  ( $\text{NaAsO}_2$ ) e de ferro (III)  $1 \text{ g L}^{-1}$  ( $\text{FeCl}_3$ ). Foi preparado uma solução de  $\text{NaOH}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , padronizado por meio de titulação volumétrica com padrão primário biftalato de potássio, dessecado previamente, e fenolftaleína (fator de correção = 0,947). Essa solução de hidróxido de sódio foi utilizada para a determinação das concentrações de ácido cítrico nos sucos de laranja e limão, que foram previamente filtrados e homogeneizados antes da titulação. Cada um dos sucos foi preparado a partir de 5 unidades de cada fruta de modo a garantir uma maior representatividade na amostragem. A metodologia empregada para a determinação da concentração de ácido cítrico seguiu os métodos físico-químicos para análises de alimentos do Instituto Adolfo Lutz – “*Determinação da acidez titulável por volumetria com indicador*”- (Instituto Adolfo Lutz 310/IV, 2008, p.579).

Neste primeiro experimento de irradiação 16 garrafas PET transparentes de 500 mL foram parcialmente preenchidas (2/3) pela adição 330 mL da solução  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$  de arsênio (III) de maneira randômica. Foram adicionadas, volumetricamente, as quantidades de suco (de limão ou laranja) e solução de ferro de modo a atingir as concentrações previamente estabelecidas no planejamento fatorial, também de forma randômica. Foram preparados 2 brancos, um contendo limão e o outro laranja, de maneira idêntica ao preparo das amostras, diferindo-se apenas pela substituição da solução de arsênio  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$  por água ultrapura. O pH das amostras foi mensurado antes e depois da adição dos reagentes. As amostras foram irradiadas dentro do câmpus do IBILCE (Figura 10) das 11 às 16 h e após o período de exposição as amostras foram deixadas em repouso, na posição vertical, no laboratório durante a noite.



**Figura 10.** Irradiação das amostras na do planejamento fatorial completo.



FORTE: Autoria própria.

### 4.3 EXPERIMENTOS INTERMEDIÁRIOS

Após a execução do planejamento fatorial completo, foram realizados experimentos intermediários, com alterações pontuais do sistema que visaram maximizar a taxa de remoção do arsênio das amostras através do aumento da quantidade de precipitados formados, do aumento do controle do sistema reacional e da comparação de diferentes fontes de ferro, conforme descreve Tabela 4:

**Tabela 4.** Parâmetros alterados nos experimentos intermediários.

Parâmetro modificado	Inicial	Final
[As]	0,5 mg L <sup>-1</sup>	1 mg L <sup>-1</sup>
[Fe]	4 e 10 mg L <sup>-1</sup>	8 e 20 mg L <sup>-1</sup>
[Citrato]	4 e 10 mg L <sup>-1</sup>	8 e 20 mg L <sup>-1</sup>
Fonte de citrato	Limão e Laranja	Ácido Cítrico (reagente)
Fonte de ferro	Cloreto férrico (Fe <sup>3+</sup> )	Sulfato ferroso amoniacal hexahidratado (Fe <sup>2+</sup> )

FORTE: Autoria Própria

Posteriormente à realização dos experimentos intermediários e observação dos resultados, foi possível determinar as condições experimentais para a realização da otimização do processo, por meio do planejamento fatorial do tipo Doehlert.

#### 4.4 OTIMIZAÇÃO – PLANEJAMENTO FATORIAL DO TIPO DOEHLERT

O ajuste fino dos parâmetros foi feito por meio da avaliação de um maior número de níveis das variáveis, distribuídos de maneira axial e repetições do ponto central, conforme mostrado na Tabela 5.

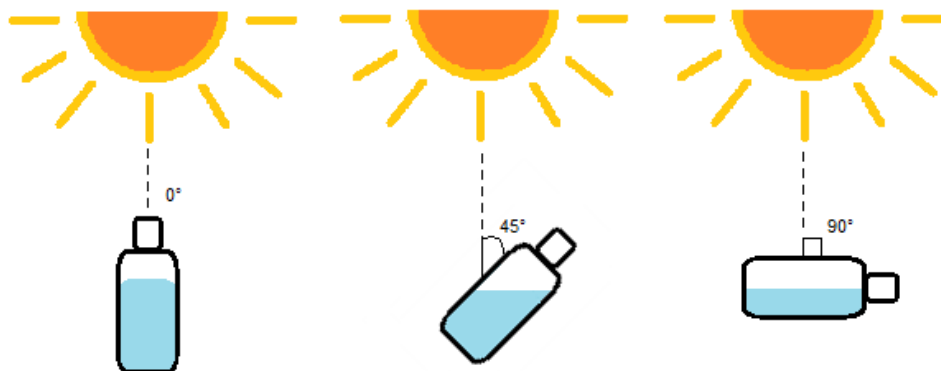
**Tabela 5.** Configuração do planejamento Doehlert.

Experimento	[Citrato] (mg L <sup>-1</sup> )	[Fe] (mg L <sup>-1</sup> )	Ângulo de incidência
1.1 Ponto Central	45	45	45°
1.2 Ponto Central	45	45	45°
1.3 Ponto Central	45	45	45°
1.4 Ponto Central	45	45	45°
2	80	45	45°
3	62,5	80	45°
4	62,5	56,67	90°
5	10	45	45°
6	27,5	10	45°
7	27,5	33,33	0°
8	62,5	10	45°
9	62,5	33,33	0°
10	27,5	80	45°
11	45	68,33	0°
12	27,5	33,33	90°
13	45	21,67	90°

FONTE: Autoria Própria.

As concentrações de Cit<sup>3-</sup> e Fe avaliadas foram compreendidas no intervalo de 10 a 80 mg L<sup>-1</sup>, enquanto os ângulos de incidência foram de 0, 45 e 90 graus (Figura 11).

**Figura 11.** Demonstração esquemática dos ângulos de incidência de irradiação 0; 45 e 90 graus.



FONTE: Autoria própria.

#### **4.5 VALIDAÇÃO DO MODELO PROPOSTO – CINÉTICA, pH E CONCENTRAÇÃO DE FERRO TOTAL SOB RADIAÇÃO SOLAR E ARTIFICIAL**

Apesar do projeto ter sido conduzido na cidade de São José do Rio Preto, que apresenta vasta incidência solar, em determinados períodos do ano houve a necessidade de postergar as datas de experimentos devido a impossibilidade de irradiação solar das amostras pela presença de grande nebulosidade e de dias chuvosos. Além disso, as contaminações por arsênio podem ocorrer em regiões que não dispõem da mesma característica observada na região do noroeste paulista.

Para que fosse possível conduzir experimentos voltados para a remoção de arsênio, semelhante ao SORAS, mas com uma fonte de radiação artificial, foi feita a aquisição de uma lâmpada especial (Ultravitalux® UV-A 300W), que através de descarga de mercúrio e filamento de tungstênio mimetiza o espectro de emissão da radiação solar. Esta lâmpada foi alocada em uma câmara construída em madeira e revestida com papel alumínio.

Após a otimização das variáveis, as mesmas foram fixadas e iniciou-se um estudo univariado para avaliação das fontes de radiação natural, artificial e na ausência de radiação. Foram preparados três conjuntos de triplicatas que foram submetidas a três condições distintas: irradiação solar, irradiação na câmara de foto oxidação e referência (permanência em câmara escura – ausência de radiação).

Para a realização dos experimentos com radiação artificial a concepção e construção de uma câmara de foto oxidação foi realizada. O projeto, feito através do

software Sketchup® (Figura 12a), consistiu na união de três pares de placas de madeira, com tamanhos de 50x50 cm, 50x52 cm e 54x54 cm. A construção, instalação dos componentes elétricos e recobrimento da superfície interna com papel alumínio foi realizada pelo próprio grupo de pesquisa (Figura 12b).

**Figura 12.** (a) Projeto e (b) construção da câmara de foto oxidação.



FONTE: Autoria própria.

Com o intuito de monitorar os parâmetros pH, concentração de ferro total e concentração de arsênio total, foram retiradas alíquotas de 5 mL das amostras nos tempos 0, 30, 60, 120, 180, 240 e 300 minutos e após o período de *overnight*. O monitoramento destes parâmetros foi necessário para a compreensão do comportamento do sistema reacional, fornecendo informações sobre como e quando ocorrem tais modificações químicas.

A determinação da concentração de ferro total foi realizada pelo método da o-fenantrolina, utilizando espectrofotômetro UV-Vis ( $\lambda = 508 \text{ nm}$ ).

#### 4.6 APLICAÇÃO DA METODOLOGIA EM AMOSTRAS REAIS

Nesta etapa do trabalho ocorreu a aplicação da metodologia SORAS, com os parâmetros já otimizados, em duas amostras reais distintas (Amostra Real 1 e Amostra Real 2), que continham altas concentrações das espécies de arsênio (III) e (V), oriundas de ensaios de bioacumulação desenvolvidos pelo Grupo de Inovação em Química Analítica Verde (GIQAV). Dois conjuntos de triplicatas de cada amostra foram irradiadas pela luz solar e na câmara de foto oxidação no período das 11 às 16h.

#### **4.7 PRÉ TRATAMENTO DAS AMOSTRAS**

Todas as amostras foram filtradas em papel filtro quantitativo da Marca Quanty® (25µm) e tiveram suas fases aquosas e foram diluídas para um volume final de 10 mL, tendo sua concentração dentro da faixa linear de trabalho da curva analítica.

#### **4.8 DETERMINAÇÃO DE ARSÊNIO TOTAL NO ICP-MS**

A quantificação de arsênio total foi realizada por espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) quadrupolar modelo NexION 300X (Perkin-Elmer), que dispõe de tecnologia de célula universal (Universal Cell Technology™ – UCT), possibilitando a análise nos modos padrão e no modo colisão. As análises iniciais foram executadas e avaliadas no modo padrão e no modo de colisão.

Em cada uma das etapas de otimização fez-se necessário o preparo de uma nova curva de calibração, pelo fato de terem sido realizadas em datas diferentes. Os parâmetros operacionais do ICP-MS estão descritos no Tabela 6 e foram otimizados por Oliveira e colaboradores, 2017.

**Tabela 6.** Parâmetros instrumentais e de aquisição de dados utilizados nas análises por ICP-MS.

<b>Parâmetros Instrumentais</b>	
Potência de Radiofrequência	1600W
Vazão de gás no plasma	18 L min <sup>-1</sup>
Vazão de gás auxiliar	1,2 L min <sup>-1</sup>
Vazão de gás no nebulizador	1,0 L min <sup>-1</sup>
Taxa de Captação de amostra	0,7 mL min <sup>-1</sup>
Voltagem de entrada	- 3,0 V
Voltagem de saída	- 32,0 V
CRO <sup>a</sup>	- 15,0 V
QRO <sup>b</sup>	- 12,0 V
<b>Parâmetros de Aquisição de Dados</b>	
Número de Varreduras ( <i>sweeps</i> )	50
Número de Leituras ( <i>readings</i> )	1
Número de Replicatas	3
Tempo de espera ( <i>dwel times</i> )	25 s
Gás de colisão	Hélio
RPQ <sup>c</sup>	0,25 V
Vazão de gás Hélio	2,5 mL min <sup>-1</sup>
Faixa de Calibração	0,1 – 15 µg L <sup>-1</sup>

FONTE: Adaptado de OLIVEIRA *et al*, 2017.

<sup>a</sup> CRO (Cell Rod Offset): Voltagem aplicada ao quadrupolo da célula de reação/colisão;

<sup>b</sup> QRO (Quadrupole Rod Offset): voltagem aplicada ao quadrupolo analisador de massas;

<sup>c</sup> RPQ: Parâmetro relacionado à voltagem aplicada nas hastes do quadrupolo para eliminação de interferências isobáricas.

O ICP-MS pode operar em dois modos distintos na determinação de As: o modo padrão de análise, quando não há uso do recurso de remoção de interferentes poliatômicos por uma célula universal e no modo de colisão (KED), que consiste na introdução de um gás não reativo na célula de colisão, que separa os íons menores do analito dos íons maiores, geralmente os interferentes poliatômicos. O modo de colisão é simples e efetivo no que se refere ao aumento do limite de detecção em amostras com níveis moderados de interferência (PERKIN ELMER, Inc., 2011). O KED apresenta melhor performance na análise de íons com massa inferior a 80 (Selênio) e fornece um equilíbrio entre remoção de interferentes e performance do equipamento (PERKIN ELMER, Inc., 2013).

Quando comparado ao modo padrão de análise, o modo KED apresenta perda de sensibilidade, apesar de apresentar valores de LOQ e LOD similares ao modo padrão. Essa perda na intensidade decorre do grande número de colisões, que aumenta de acordo com incremento no fluxo de gás aplicado (OLIVEIRA, et al, 2017)

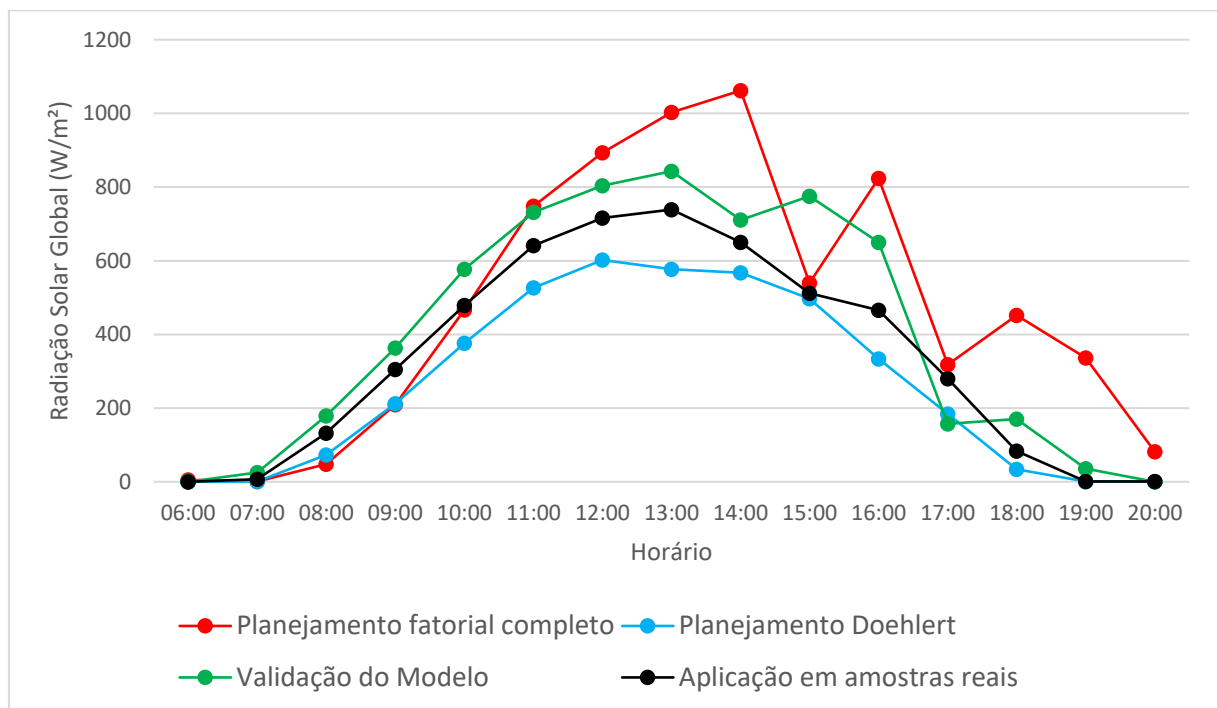
O modo de colisão (KED) foi empregado com o intuito de avaliar possíveis interferências provenientes da associação  $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$  na detecção de arsênio total, em decorrência da adição do cloreto férrico nas amostras. A otimização se deu através da análise do método de adição de padrão e aplicação de diferentes fluxos de gás Hélio de modo a fornecer o equilíbrio entre uma remoção de interferentes satisfatória e uma sensibilidade adequada.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 INCIDÊNCIA SOLAR GLOBAL

Por meio de dados disponibilizados pelo Qualar foi possível monitorar a radiação solar global nos dias dos experimentos em que as amostras foram irradiadas (Figura 13).

**Figura 13.** Radiação Solar Global ( $W/m^2$ ) nos dias de irradiação de amostras.



FONTE: Autoria Própria.

As otimizações foram realizadas nos anos de 2019 e 2020, em diferentes estações do ano. Foi possível observar a maior intensidade da radiação solar no verão quando comparadas às estações outono e inverno, como esperado. Por outro lado, na estação mais quente, foi comum a ocorrência de nebulosidade, o que diminuiu drasticamente a radiação solar incidente no dia da execução do planejamento fatorial completo 2<sup>4</sup>.

Nos períodos mais secos, outono e inverno, apesar da intensidade da radiação solar ser atenuada quando comparada ao verão, há uma maior regularidade devido à ausência de nuvens no céu (INPE/CPTEC, 2019). O planejamento Doehlert

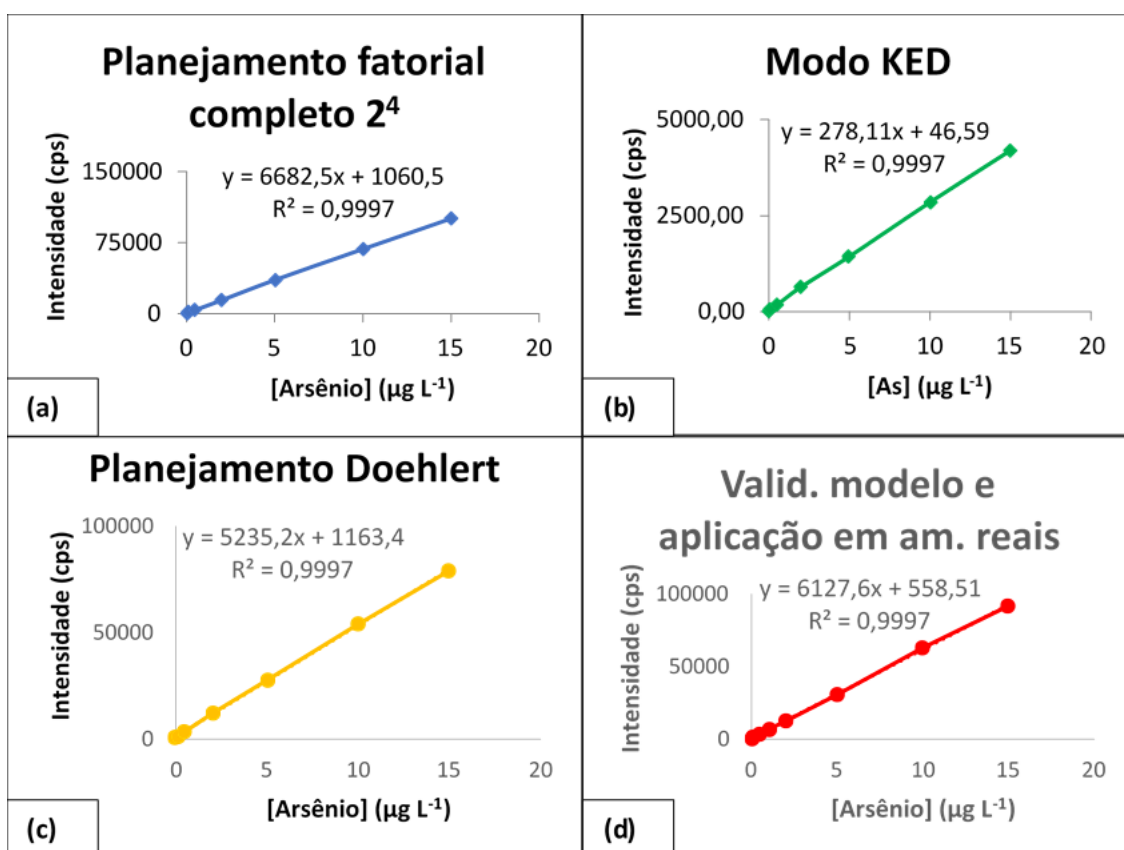


foi o único experimento realizado no inverno, enquanto as etapas de validação do modelo proposto e aplicação em amostras reais foram realizadas no outono.

## 5.2 ANÁLISE DO ARSÊNIO TOTAL POR ICP-MS

As curvas analíticas foram preparadas em água ultrapura, apresentaram coeficientes de determinação ( $R^2$ ) 0,9997, conforme exibe Figura 14, e a partir de 10 medidas dos brancos analíticos e dos coeficientes angulares das curvas analíticas foi possível efetuar os cálculos dos limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ), mostrados na Tabela 7.

**Figura 14.** Curvas de calibração das etapas (a) planejamento fatorial completo  $2^4$ , (b) avaliação do modo KED, (c) planejamento Doehlert e (d) validação do modelo e aplicação em amostras reais, com suas respectivas equações e coeficientes de correlação ( $R^2$ ).



FONTE: Autoria Própria.

**Tabela 7.** LOQ E LOD calculados nas diferentes etapas de experimentos.

<b>Etapa</b>	<b>Planejamento fatorial completo 2<sup>4</sup></b>	<b>Modo KED</b>	<b>Planejamento Doehlert</b>
<b>LOD (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>	0,039	0,048	0,043
<b>LOQ (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>	0,119	0,147	0,131

FONTE: Autoria Própria

A exatidão do método foi avaliada por meio da análise de material de referência certificado NIST 1640-a que apresentou recuperações no intervalo de 70,5 - 109,9% no modo padrão e de 110,0% no modo KED, em conformidade aos limites estabelecidos (40-120%) (AOAC, 2016).

Para avaliação das diferenças estatísticas entre os métodos de determinação de arsênio total por ICP-MS, foi aplicado o teste t de Student, a nível de 95% nos resultados observados nos modos de análise padrão e KED, mostrados na Tabela 8. Este teste foi realizado com 14 graus de liberdade e  $t_{\text{crítico}}$  tabelado de 2,14.

**Tabela 8.** Taxas de remoção de arsênio nos modos padrão e KED utilizadas no teste t de Student.

<b>Taxa de remoção de As (%)</b>	
<b>Padrão</b>	<b>KED</b>
94,3	94,6
100,0	100,0
95,6	96,2
96,4	96,7
91,8	93,0
90,7	91,3
97,2	97,0
96,3	96,8

FONTE: Autoria própria.

O resultado do teste indicou que não houveram diferenças estatísticas entre os resultados nas diferentes formas de detecção, a um nível de 95%.

Levando em consideração as recuperações similares, a inobservância de interferências significativas na determinação de arsênio por ICP-MS, a economia de reagentes e a perda de sensibilidade, inerente à técnica de discrição de energia

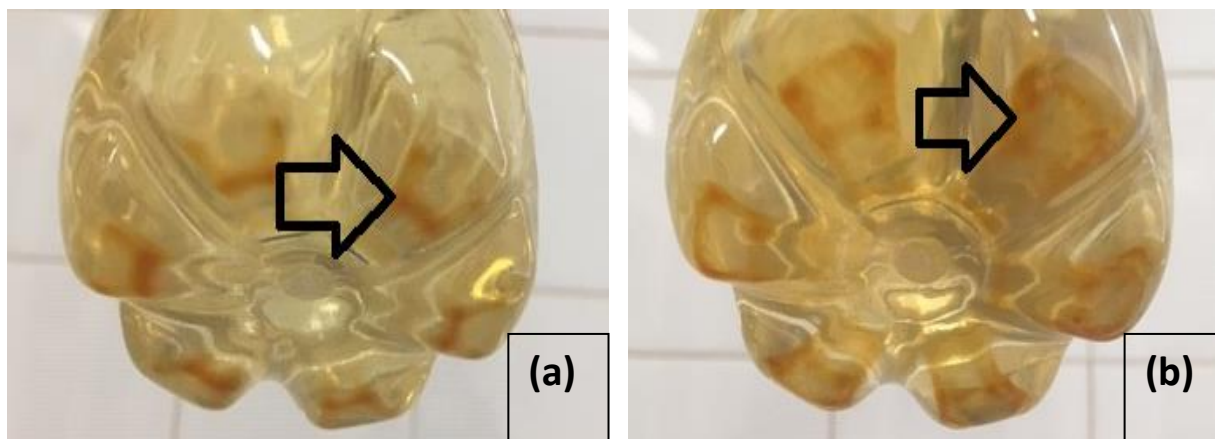
cinética, optou-se por realizar as demais determinações apenas no modo padrão de análise.

### 5.3 PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO 2<sup>4</sup>

Previamente à irradiação das amostras, foi realizada a titulação em triplicata, para determinação da concentração, expressa em g / 100 mL, de ácido cítrico, de fórmula  $C_3H_5O(COOH)_3$  nos sucos de limão e laranja. As concentrações do ácido determinadas nos sucos de limão e laranja foram de  $7,00 \pm 0,06$  e  $0,63 \pm 0,03$  g / 100 mL, respectivamente.

O pH dos 16 experimentos manteve-se em 6 antes e depois da adição das alíquotas de ferro e citrato. Após o período de irradiação das amostras observou-se a formação discreta de corpo de fundo (Figura 15a) e após o período de repouso observou-se apenas um pequeno acréscimo deste (Figura 15b).

**Figura 15.** Formação dos precipitados após (a) o período de irradiação e (b) o período de repouso da primeira otimização.



FONTE: Autoria Própria.

A hidrólise do cloreto férrico ( $FeCl_3$ ) fornece um precipitado gelatinoso castanho avermelhado, o óxido de ferro hidratado, de fórmula  $Fe_2O_3 (H_2O)_n$ , no qual apenas parte deste precipitado é constituída de oxihidróxido de ferro ( $FeOOH$ ) (LEE, 1999 p. 389). Deste modo, a concentração reduzida de oxihidróxidos de ferro ( $FeOOH$ ) estaria, possivelmente, atuando como um agente limitante na remoção do arsênio nos experimentos.

As taxas de remoção de arsênio do planejamento fatorial completo (2<sup>4</sup>) apresentaram grandes variações (26,7 - 98,8%), de acordo com as diferentes variáveis avaliadas (Tabela 9).

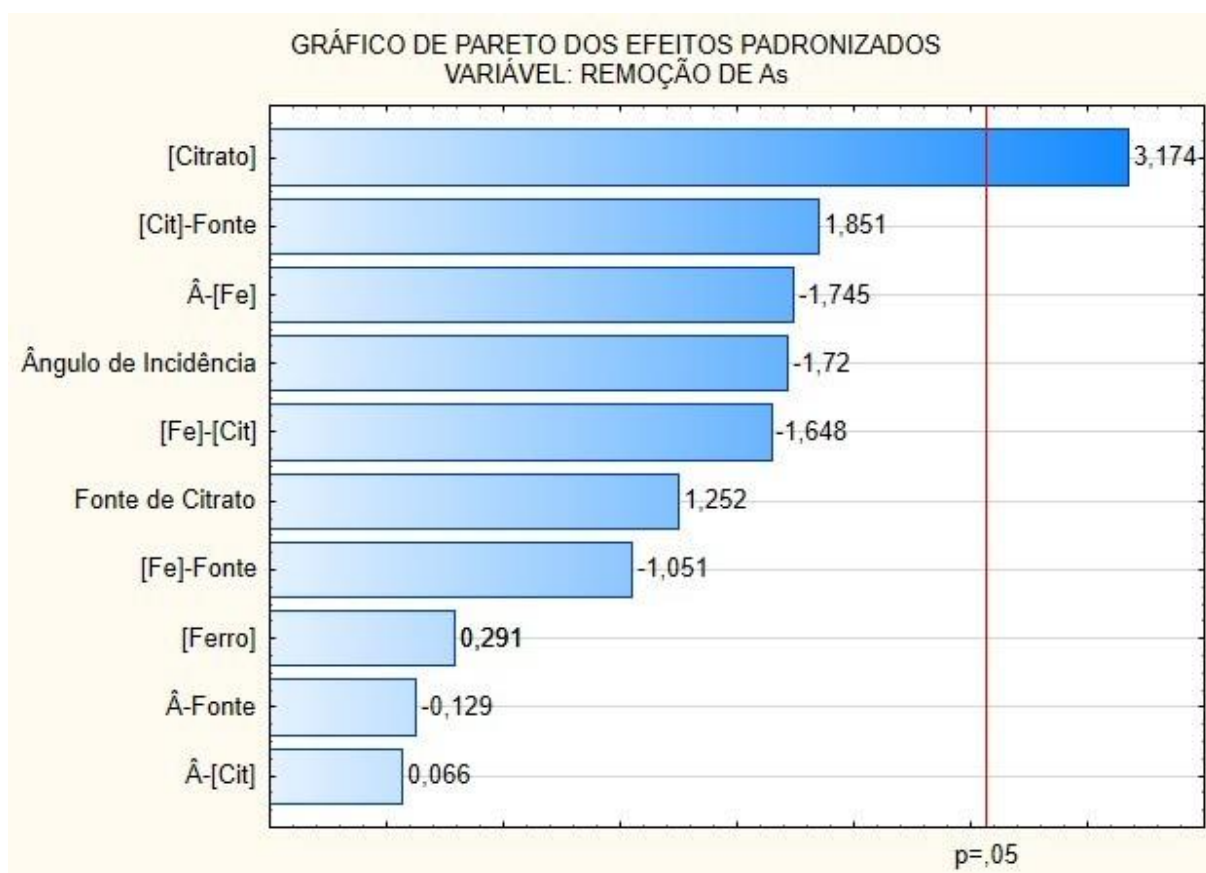
**Tabela 9.** Taxas de remoção de arsênio total (%) e variáveis avaliadas de acordo com o planejamento fatorial 2<sup>4</sup>

Experimento	Ângulo de Incidência	[Fe] (mg L <sup>-1</sup> )	[Citrato] (mg L <sup>-1</sup> )	Fonte de Citrato	Taxa de remoção de As(III) (%)
1	90°	4	4	Limão	50,0
2	45°	4	4	Limão	33,9
3	90°	10	4	Limão	37,5
4	45°	10	4	Limão	64,3
5	90°	4	10	Limão	47,0
6	45°	4	10	Limão	54,5
7	90°	10	10	Limão	47,0
8	45°	10	10	Limão	79,5
9	90°	4	4	Laranja	26,7
10	45°	4	4	Laranja	33,7
11	90°	10	4	Laranja	32,6
12	45°	10	4	Laranja	71,9
13	90°	4	10	Laranja	98,0
14	45°	4	10	Laranja	98,8
15	90°	10	10	Laranja	58,3
16	45°	10	10	Laranja	70,2

FONTE: Autoria Própria.

A partir dos resultados obtidos foi possível realizar os cálculos dos efeitos primários e secundários das variáveis para a remoção de arsênio (III) na matriz aquosa através do software Statistica® (Figura 16). Os efeitos primários referem-se aos efeitos decorrentes da variável por si só, enquanto os secundários representam os efeitos advindos da associação de duas variáveis.

**Figura 16.** Gráfico dos efeitos padronizados do planejamento fatorial completo 2<sup>4</sup>.



FONTE: Autoria própria.

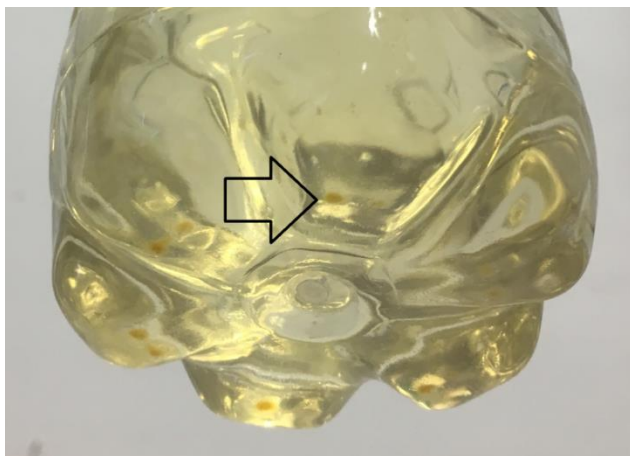
Ao analisar-se o gráfico de paretos verificou-se que a variável 3 (concentração de citrato) apresentou o maior efeito e considerado o único estatisticamente relevante para a remoção de arsênio, a um nível de confiança de 95%, com  $t_{\text{crítico}}$  de 2,13, com 15 graus de liberdade. Os efeitos primários “ângulo de incidência”, “concentração de ferro” e “fonte de citrato”, bem como os efeitos advindos das suas associações (secundários) não influenciaram na resposta tanto no nível baixo, quanto no nível alto, sob o olhar estatístico.

#### 5.4 EXPERIMENTOS INTERMEDIÁRIOS

Após a avaliação dos experimentos e resultados, foram realizadas três alterações pontuais, visando a melhoria do processo. A primeira alteração consistiu no aumento de 100% na concentração de As(III), de cloreto de ferro e de citrato, visando o aumento da quantidade de precipitado formada no processo, dada a pequena quantidade de corpo de fundo observada, conforme exibido na Figura 15. No

entanto, o resultado desejado não foi alcançado com esta intervenção, conforme mostra a Figura 17.

**Figura 17.** Formação de precipitado após irradiação/repouso.

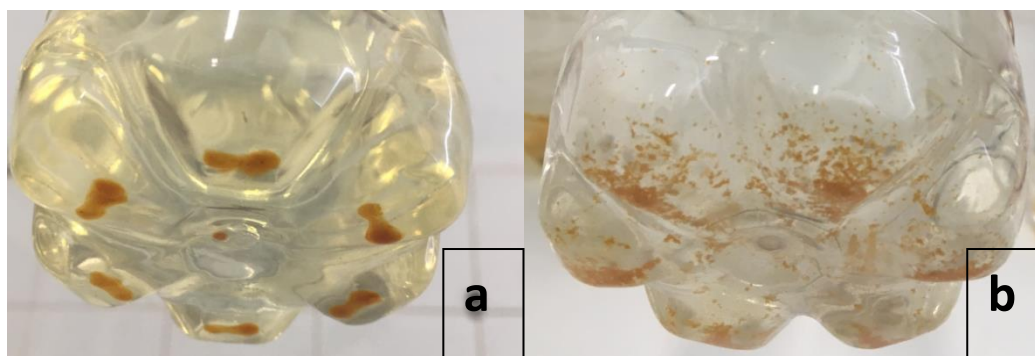


FONTE: Autoria Própria

Diante do resultado insatisfatório observado a partir da alteração das concentrações, buscou-se um maior controle do sistema a partir da eliminação de uma das variáveis triadas anteriormente: a fonte de citrato. De acordo com o gráfico de paretos exibido na Figura 16 a remoção de arsênio não foi alterada pela procedência dos íons citrato, deste modo, o suco de frutas foi substituído pelo ácido cítrico, de forma que somente as variáveis “ângulo de incidência”, “concentração de citrato” e “concentração de ferro” fossem avaliadas a partir deste momento.

Outra medida tomada na busca de melhoria do processo foi a substituição da fonte de íons ferro, passando do cloreto de ferro (III) para o sulfato ferroso amoniacal hexahidratado. Após um período de 5 horas de irradiação solar, foi possível identificar diferentes perfis de corpos de fundo nas amostras, variando de acordo com a fonte de ferro adicionada, conforme mostra a Figura 18.

**Figura 18.** Precipitados formados pela adição de  $\text{FeCl}_3$  (a) e  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (b).



FONTE: Autoria Própria.

Visando avaliar a influência da fonte de ferro na resposta foram realizados novos ensaios, reproduzindo as condições experimentais anteriores, mas substituindo o emprego do cloreto férrico pelo sulfato ferroso amoniacal hexahidratado. A Tabela 10 descreve as variáveis estudadas e as remoções de As de acordo com a fonte de Fe empregada.

**Tabela 10.** Taxas de remoção de arsênio a partir de diferentes fontes de ferro.

Ângulo de Incidência	[Fe] (mg L <sup>-1</sup> )	[Citrato] (mg L <sup>-1</sup> )	Remoção de As(III) (%)	
			Sulfato ferroso Amoniacal Hexahidratado	Cloreto Férrico
90°	8	8	94,3	67,6
45°	8	8	100,0	68,2
90°	20	8	95,6	69,9
45°	20	8	96,4	80,7
90°	8	20	91,8	78,0
45°	8	20	90,7	62,3
90°	20	20	97,2	91,0
45°	20	20	96,3	80,4

FONTE: Autoria própria.

Além de originar a mudança no perfil do corpo de fundo, a substituição da fonte de íons ferro para a espécie  $\text{Fe}^{2+}$  nas amostras provocou um incremento de, em média, 20% nas taxas de remoção do metaloide. Deste modo, a execução do planejamento Doehlert apresentou o sulfato ferroso amoniacal hexahidratado como fonte de ferro.

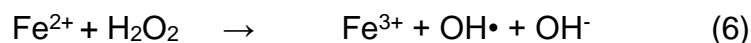
Esse aumento pode ser justificado pela ocorrência do processo foto-Fenton, iniciado pela reação (4).



Com a geração do radical  $\text{O}_2^{\bullet-}$ , que promove a formação de  $\text{H}_2\text{O}_2$  por meio da oxidação do  $\text{As}^{3+}$  (reação 7).

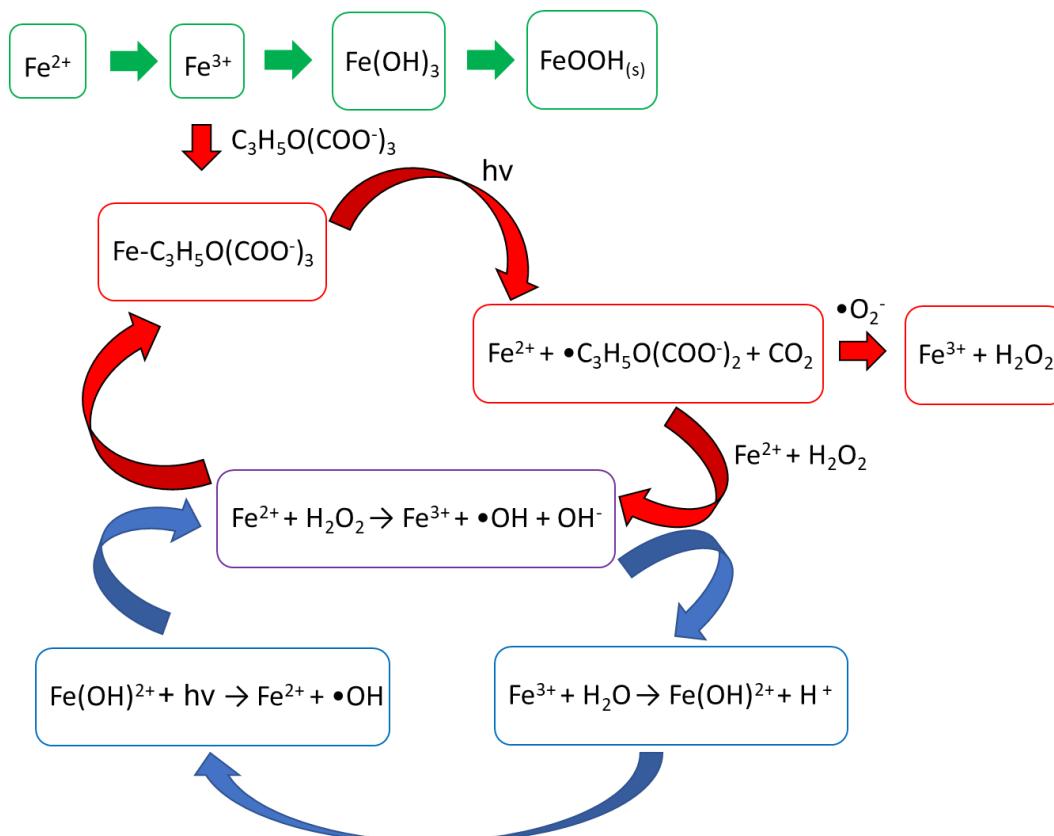


Com a formação do peróxido de hidrogênio, tem-se o início do ciclo foto-Fenton (reações 6, 13 e 14).



Além disso, supõe-se que haja o desencadeamento de uma série de outras reações, mostradas no mecanismo proposto na Figura 19.

**Figura 19.** Mecanismo proposto das reações que ocorrem no processo SORAS no presente estudo.



FONTE: Autoria Própria



No mecanismo proposto, apresentado na Figura 19, observa-se que o íon ferroso possui uma tendência a se oxidar, hidrolisar e precipitar na forma de oxihidróxidos de ferro. No entanto, em presença do íon citrato, há a formação de um complexo que inibe esta precipitação, desencadeando um primeiro ciclo de reações, ilustrada na cor vermelha. Neste primeiro ciclo, é possível observar a fotólise do complexo, gerando a degradação (descarboxilação) do íon citrato e a redução do  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$ . Este íon ferroso, em presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , viabiliza o início da cadeia de reações foto-Fenton, ilustrada na cor azul. Verifica-se que estas duas cadeias de reação atuam de forma sinérgica na produção de espécies e radicais oxidantes, que oxidam o  $\text{As}^{3+}$  a  $\text{As}^{5+}$ , conforme reações 7, 8 e 9.

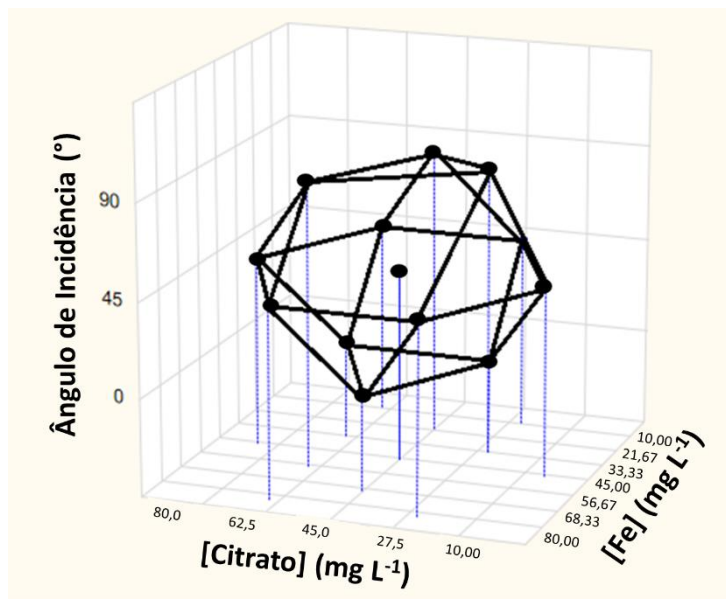


Este sinergismo perdura até que a degradação do citrato impeça a formação dos complexos, permitindo que os íons de Fe precipitem na forma de oxihidróxidos, que adsorvem o arsênio pentavalente, promovendo a remoção do metaloide do meio aquoso através de filtração.

## 5.5 GERAÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO – PLANEJAMENTO DOEHLERT

Nesta fase de experimentos foi executado o planejamento fatorial do tipo Doehlert para o ajuste fino dos parâmetros por meio da avaliação de um maior número de níveis das variáveis, distribuídos de maneira axial e repetições do ponto central (Figura 20).

**Figura 20.** Configuração do experimento Doehlert para as três variáveis avaliadas.



FONTE: Autoria própria.

Os resultados obtidos nesta etapa possibilitam a geração de um modelo matemático e plotagem de gráficos de superfície, que descreveram o comportamento do sistema de acordo com as diferentes combinações das variáveis. Os gráficos são capazes de fornecer as condições que geram a melhor resposta, inclusive extrapolando os limites dos intervalos avaliados.

O presente planejamento monitorou três variáveis simultaneamente, “concentração de citrato”, “concentração de ferro” e “ângulo de incidência”. As concentrações de ferro e de citrato foram avaliadas em 7 e 5 níveis, respectivamente compreendidos entre 10 e 80 mg L<sup>-1</sup>, enquanto o ângulo de incidência foi avaliado em 3 níveis distintos, 0, 45 e 90°. As diferentes associações dos níveis avaliados constituíram 12 amostras, excluindo ponto central, que foi repetido quatro vezes, totalizando 16 amostras, conforme Tabela 11)

**Tabela 11.** Taxas de remoção de arsênio total (%) das amostras do planejamento fatorial do tipo Doehlert.

Experimento	[Citrato] (mg L <sup>-1</sup> )	[Fe] (mg L <sup>-1</sup> )	Ângulo de incidência	Taxa de remoção de As(III) (%)
1.1 Ponto Central	45	45	45°	98,4
1.2 Ponto Central	45	45	45°	97,9
1.3 Ponto Central	45	45	45°	98,5
1.4 Ponto Central	45	45	45°	100,0
2	80	45	45°	98,0
3	62,5	80	45°	97,3
4	62,5	56,67	90°	99,7
5	10	45	45°	80,9
6	27,5	10	45°	98,1
7	27,5	33,33	0°	98,8
8	62,5	10	45°	95,3
9	62,5	33,33	0°	98,9
10	27,5	80	45°	88,2
11	45	68,33	0°	98,7
12	27,5	33,33	90°	98,9
13	45	21,67	90°	99,7

FONTE: Autoria própria.

A partir das condições monitoradas e dos resultados obtidos, remoções compreendidas entre 80,9 e 100,0% (Tabela 11), foram plotados gráficos de superfície, através de um modelo matemático.

O modelo matemático gerado precisou ser ajustado, através da eliminação dos coeficientes considerados insignificantes, considerando-se na equação (Equação 15) apenas o termo linear e o quadrático referentes à concentração de citrato.

$$y = 99,06 + 6,39(Cit^{3-}) - 11,21(Cit^{3-})^2 \quad (15)$$

Foi realizada uma análise de variâncias (tabela ANOVA), para verificar o modelo por meio da avaliação dos coeficientes de correlação e dos resíduos. O primeiro teste F aplicado baseou-se na razão da média quadrática da regressão, MQR, (175,8) pela média quadrática dos resíduos, MQres, (11,8), com 2 e 13 graus de liberdade, respectivamente. A razão  $F_{calc}/F_{tab} = 3$  significa que a (MQR) e a (MQres) são significativamente diferentes, ou seja, o modelo proposto foi capaz de prever de forma adequada a resposta monitorada (Tabela 12), com 95% de confiança.

O segundo teste F realizado foi o proveniente da comparação das médias quadráticas da falta de ajuste, MQfaj, (32,2) e das médias quadráticas do erro puro, MQep, (8,1), com respectivamente 2 e 11 graus de liberdade. Este teste avalia se o modelo proposto apresenta falta de ajuste ou se as diferenças entre os resultados preditos e os obtidos empiricamente se confundem com o erro puro, referente às réplicas do ponto central. Este teste F do modelo proposto no presente trabalho apresentou  $F_{\text{calc}}/F_{\text{tab}} = 0,7$ , ou seja, MQfaj e MQep foram estatisticamente iguais, de modo que a falta de ajuste se confunde com o erro puro.

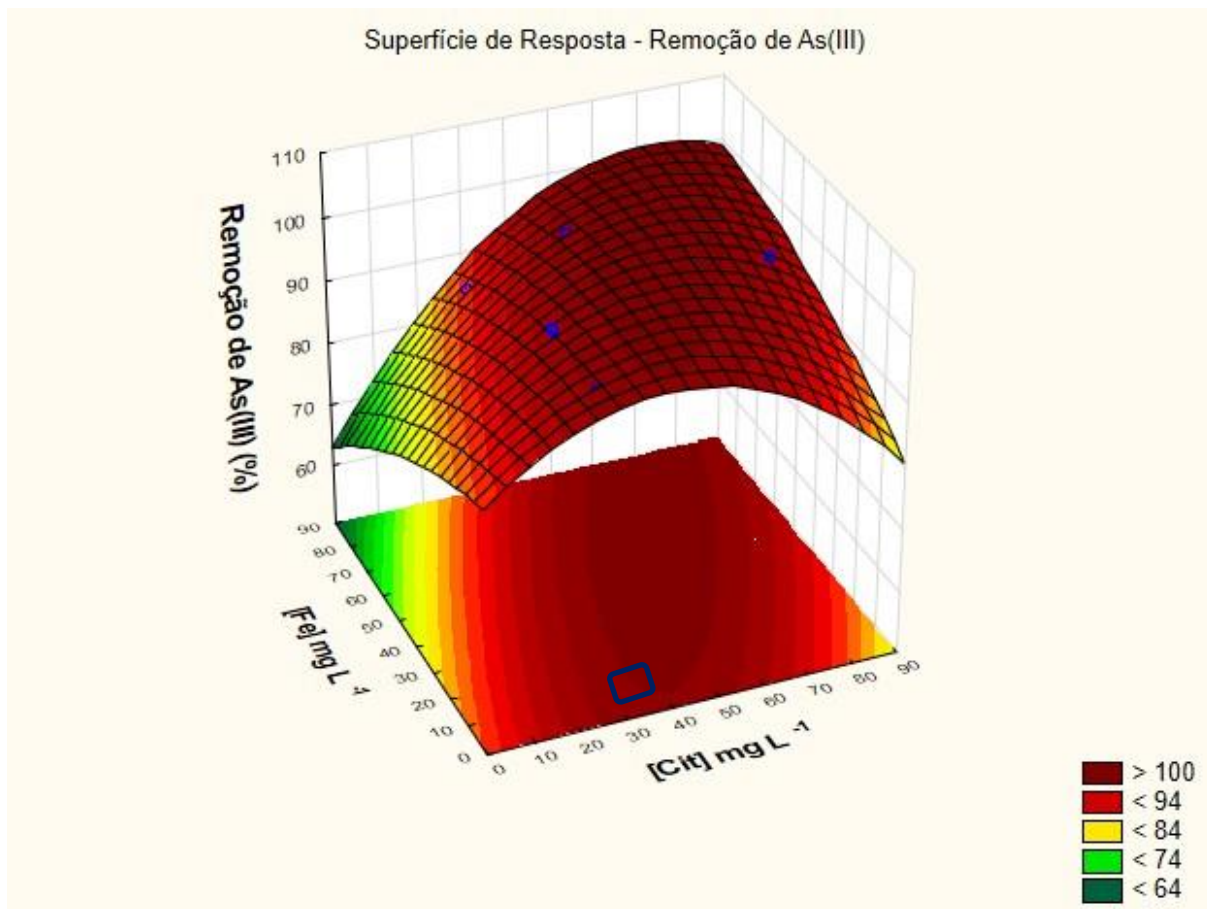
**Tabela 12.** Taxas de remoção de arsênio previstas pelo modelo gerado e obtidas empiricamente.

Experimento	Taxa de Remoção de As (%)	
	Prevista	Real
1.1 Ponto Central	99,1	98,4
1.2 Ponto Central	99,1	97,9
1.3 Ponto Central	99,1	98,5
1.4 Ponto Central	99,1	100,0
2	94,8	98,0
3	99,3	97,3
4	99,3	99,7
5	84,4	80,9
6	94,1	98,1
7	94,1	98,8
8	99,3	95,3
9	99,3	98,9
10	94,1	88,2
11	99,1	98,7
12	94,1	98,9
13	99,1	99,7

FONTE: Autoria Própria.

Uma vez que a equação gerada foi comprovadamente confiável, pelo ponto de vista estatístico, foi plotado um gráfico de superfície de resposta (Figura 21) para este conjunto de dados apresentando coeficiente de correlação ( $R^2$ ) de 0,899, com a variável ângulo de incidência fixada em  $90^\circ$ .

**Figura 21.** Gráfico de superfície traçado a partir do planejamento fatorial do tipo Doehlert.



FONTE: Autoria Própria.

A região demarcada em vermelho escuro na Figura 21 apresentou as combinações de concentrações de citrato e ferro nas quais foram obtidas as melhores remoções de arsênio nos experimentos. Quaisquer combinações nestas regiões poderiam fornecer remoções próximas a 100 %. Entretanto, seguindo os preceitos de química verde de economia de átomos e de eficiência energética, para a etapa de validação do modelo proposto foram utilizadas as menores concentrações de reagentes que forneceram os melhores resultados, que consistiram em  $8 \text{ mg L}^{-1}$  de ferro e  $32 \text{ mg L}^{-1}$  de citrato, conforme região em destaque.

## 5.6 VALIDAÇÃO DO MODELO PROPOSTO – CINÉTICA, pH E CONCENTRAÇÃO DE FERRO TOTAL SOB RADIAÇÃO SOLAR E ARTIFICIAL

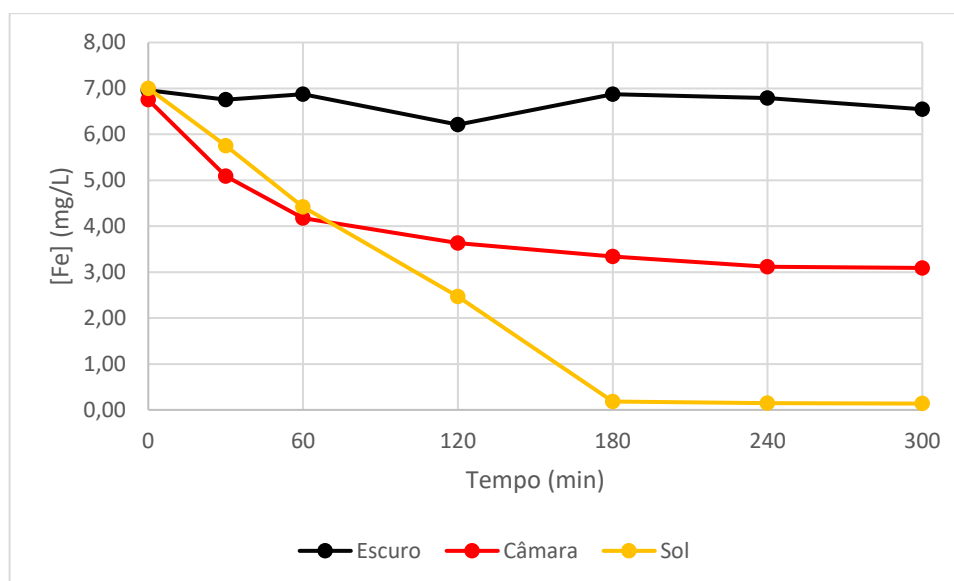
Além de conferir se as condições determinadas na fase anterior confirmariam a resposta prevista, esta etapa do trabalho também incluiu o monitoramento dos

parâmetros pH, concentração de ferro e remoção de arsênio em intervalos determinados de tempo, com o intuito de descrever o funcionamento do sistema de maneira ainda mais aprimorada.

Preparou-se uma nova batelada de amostras, constituída de três conjuntos de triplicatas, contendo em cada uma delas 330 mL de solução contendo As(III), ferro e citrato com concentrações de  $1 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $8 \text{ mg L}^{-1}$  e  $32 \text{ mg L}^{-1}$  respectivamente. Essas triplicatas foram submetidas a diferentes condições: irradiação solar, irradiação em câmara de foto oxidação equipada com lâmpada (Ultravitalux® UV-A 300W) e permanência em câmara escura (referência). Foram realizadas determinações de pH, concentração de ferro e arsênio total nos intervalos 0, 30, 60, 120, 240 e 300 minutos, além do período chamado de *overnight*.

As determinações de ferro total foram realizadas por meio do método da o-fenantrolina, em espectrofotômetro UV-Vis ( $\lambda = 508 \text{ nm}$ ) e os resultados são apresentados na Figura 22.

**Figura 22.** Gráfico da concentração de ferro total em solução versus tempo nas três condições.

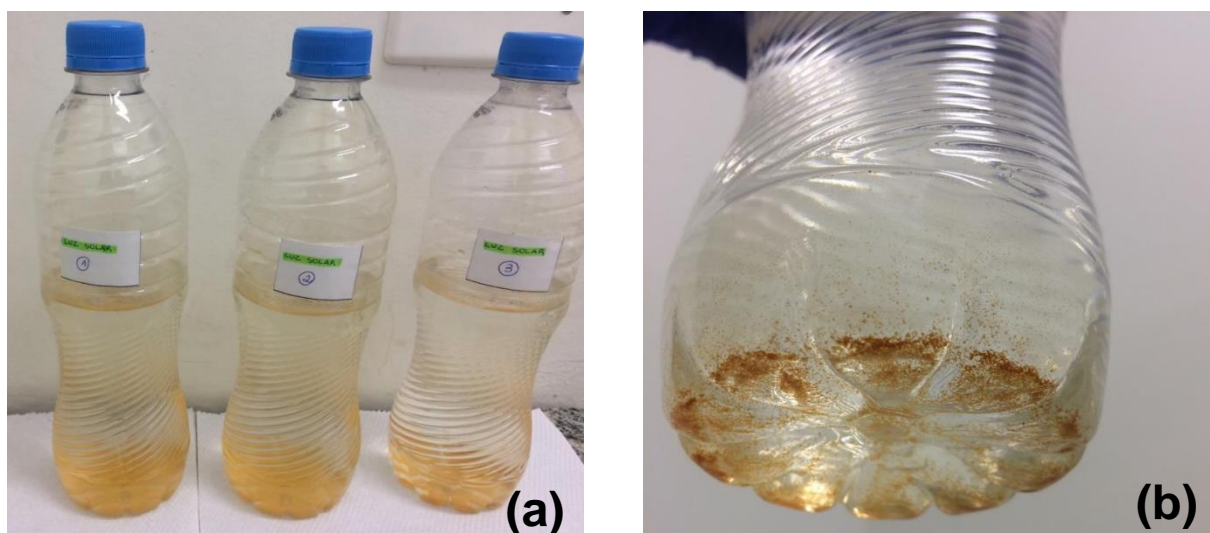


FONTE: Autoria Própria.

Através da observação do gráfico apresentado na Figura 22, foi possível afirmar que nas condições em que há irradiação, seja ela natural (solar) ou artificial (câmara de foto oxidação), ocorreu uma redução na concentração de ferro no meio. Conforme citado anteriormente, a presença de compostos/radicais oxidantes, tais como  $\text{O}_2$ ;  $\text{O}_2^{\bullet}$ ;  $\text{H}_2\text{O}_2$ , gerados através da fotólise, promovem a oxidação do  $\text{Fe}^{2+}$  a

$\text{Fe}^{3+}$ . Estes íons recém formados de  $\text{Fe}^{3+}$  precipitaram na forma de oxihidróxidos de ferro observado nas Figura 23a e 23b.

**Figura 23.** (a) Amostras Irradiadas pela luz solar ao final do experimento e (b) destaque da formação de corpo de fundo na amostra.



FONTE: Autoria Própria.

Já as amostras que permaneceram em câmara escura, sem radiação de qualquer tipo, não apresentaram precipitados visíveis, conforme mostrado na Figura 24, o que também pode ser confirmado gráfico da Figura 22 (-escuro), no qual há somente uma pequena redução nos níveis de ferro, com concentração inicial de  $6,96 \text{ mgL}^{-1}$  e após o período de *overnight*, de  $6,54 \text{ mgL}^{-1}$ .

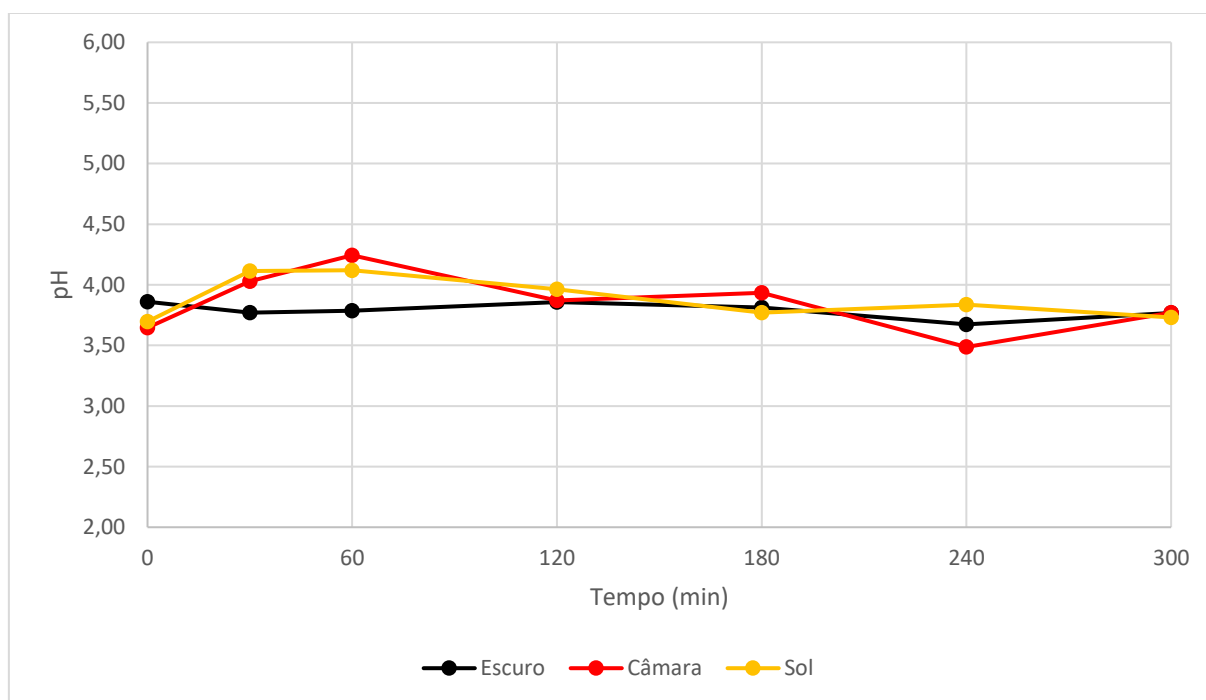
**Figura 24.** Amostras submetidas à condição Escuro ao final do experimento.



FONTE: Autoria Própria.

Outro parâmetro monitorado durante o experimento foi o pH das amostras. Os resultados indicaram um perfil semelhante, que consistiu em pequenas variações, compreendidas entre 3,49 e 4,24, considerando as três condições avaliadas, conforme exibe a Figura 25.

**Figura 25.** Gráfico do pH versus tempo nas três condições.



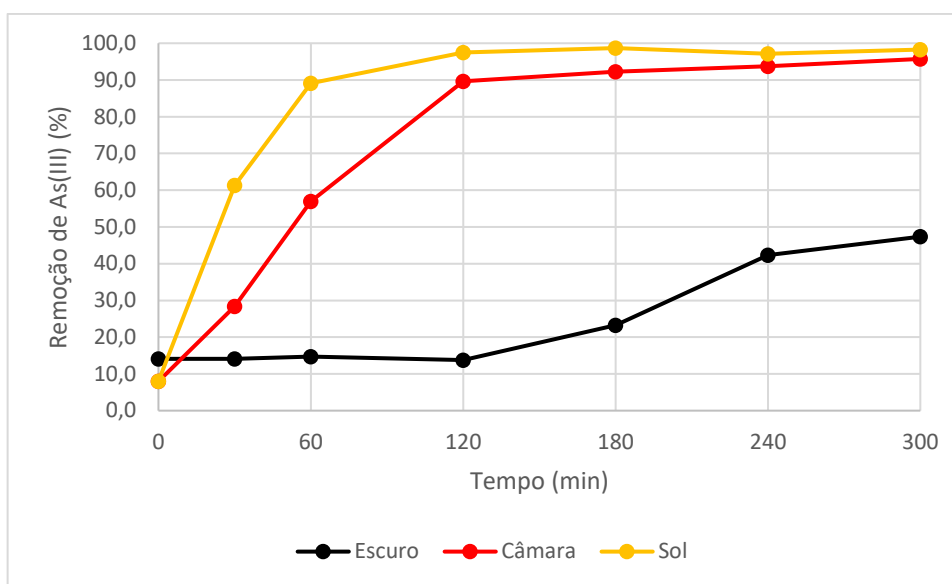
FONTE: Autoria Própria.

De acordo com Lytle e colaboradores (2005), a coprecipitação do arsênio é altamente dependente do pH do meio em que está inserido. A remoção do metaloide decaiu de aproximadamente 100%, em pH 7 e para 30% quando o pH foi aumentado para 10. No presente estudo o pH manteve-se ácido durante o período monitorado e por se tratar de um meio reacional com características oxidantes, o arsênio trivalente foi oxidado a pentavalente, de modo que as principais espécies de arsênio são  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  e  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ , de acordo com a Figura 2.

Ainda neste experimento, o arsênio total foi quantificado nas três condições previamente descritas, expressas em percentagens de remoção no decorrer do tempo do estudo, como mostra a figura 26.



**Figura 26.** Gráfico da porcentagem de remoção de arsênio versus tempo nas três condições.

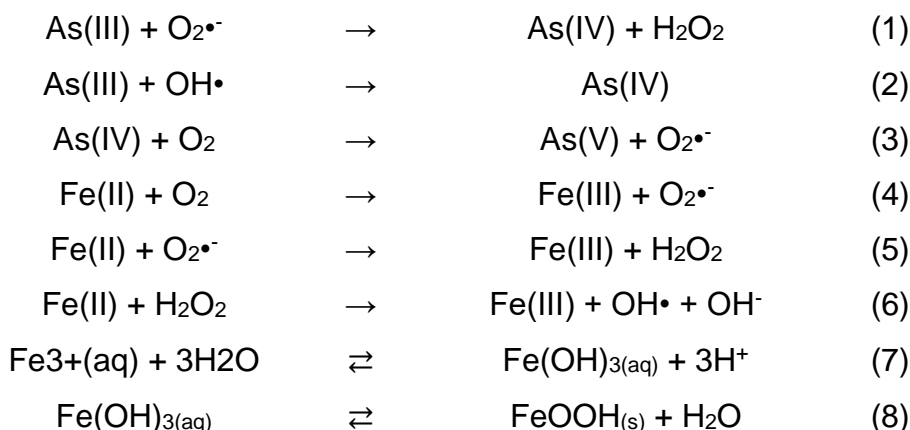


FONTE: Autoria própria.

O gráfico exibido na Figura 26 indicou que as amostras irradiadas pelo Sol e pela lâmpada que mimetiza o espectro de emissão da luz solar apresentaram altas taxas de remoção. As que receberam radiação natural apresentaram remoções de 98,8% ao fim dos 300 minutos e após o período de *overnight* esse valor chegou a 100%. As amostras submetidas a irradiação artificial também apresentaram um incremento no resultado após o repouso na posição vertical no laboratório, passando de 95,7 para 96,8% de remoção.

Por outro lado, as amostras submetidas à condição sem irradiação apresentaram resultados distintos das demais. Nos primeiros 120 minutos, nos quais houve remoção de cerca de 90% do As(III) nas amostras irradiadas, a concentração de arsênio manteve-se praticamente inalterada quando comparadas às amostras não irradiadas. A porcentagem de remoção obtida para estas amostras após o período de *overnight* foi de 38,8%, resultado este, abaixo dos obtidos nas outras condições abordadas no presente estudo.

A partir das informações obtidas nesta etapa, foi possível afirmar que a incidência de radiação foi um fator imprescindível para a eficiência do processo, visto que ela proporciona a formação de radicais. Essas espécies oxidantes são responsáveis pela oxidação do arsênio (reações 1 a 3 – HUG et al, 2001) e do ferro (reações 4 a 8 - GRUNDL, T., DELWICHE, J., 1993), conforme demonstram as reações:



O ferro (III) formado precipita na forma de oxihidróxido de ferro e viabiliza a adsorção do metaloide em sua forma pentavalente, removendo-o da solução. Essa afirmação é corroborada pelas informações constantes nas Figuras 22, 23b, 24 e 26.

O custo total de construção e montagem da câmara de foto oxidação foi de US\$ 134,33, incluindo-se neste valor a aquisição da lâmpada Ultravitalux® UV-A 300W. O cálculo do custo por litro remediado pela câmara de foto oxidação considerou os custos dos reagentes utilizados no tratamento e as tarifas referentes ao kWh para os consumidores classificados como “rurais” e para os classificados como “residenciais – baixa renda”, de acordo com resolução homologatória N° 2568 da Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL) – válida a partir de 04/07/2019. Para os consumidores classificados como “rurais”, o custo de operação calculado foi de US\$ 0,04 L<sup>-1</sup>\* de água remediada, enquanto para os consumidores classificados como “residenciais – baixa renda”, foi de US\$ 0,02 L<sup>-1</sup>.\*

## 5.7 APLICAÇÃO DA METODOLOGIA EM AMOSTRAS REAIS

Após a validação do modelo proposto, executou-se a aplicação da metodologia otimizada em amostras reais. Para isto, foram retiradas alíquotas de dois resíduos distintos (identificados como Amostra Real1 e Amostra Real 2), provenientes de ensaios de bioacumulação desenvolvidos pelo “Grupo de Inovação em Química Analítica Verde” (GIQAV) contendo espécies de arsênio tri e pentavalente de modo concomitante.

---

\* A cotação do dólar considerada foi de R\$ 5,36.

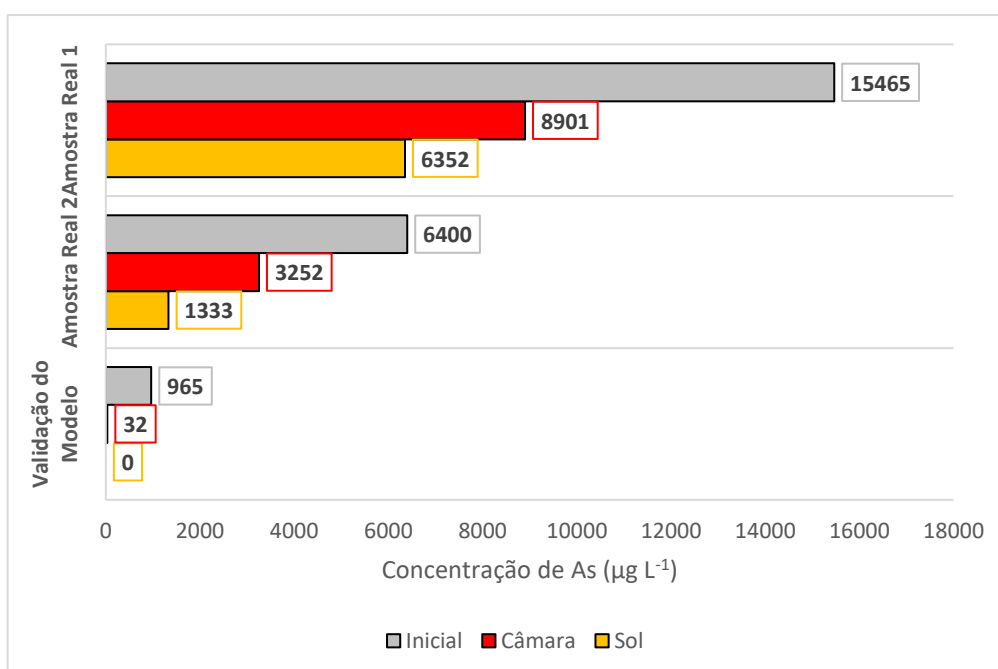
Em um primeiro momento, realizou-se a determinação da concentração total de arsênio em cada uma delas por ICP-MS. Os resultados obtidos indicaram que a Amostra Real 1 apresentou  $15,6 \text{ mg L}^{-1}$  e a Amostra Real 2,  $6,4 \text{ mg L}^{-1}$ , muito acima da concentração de  $1 \text{ mg L}^{-1}$  utilizada nas amostras sintéticas.

Dois conjuntos de triplicatas de cada uma das amostras foram irradiadas na luz solar e na câmara de foto oxidação no período compreendido entre as 11 e as 16h. Após o período de irradiação, elas foram colocadas na posição vertical e repousaram até o dia seguinte (*overnight*).

As taxas de remoção observadas nas amostras reais 1 e 2 irradiadas na câmara de foto oxidação foram 42,4 e 49,1%, respectivamente enquanto as irradiadas sob luz solar apresentaram 58,8% e 79,0%. Ao avaliar-se a eficiência do processo nesta etapa exclusivamente pela taxa de remoção de arsênio, pode-se criar uma ideia de que a efetividade do método proposto é limitada no que diz respeito a amostras reais contendo elevadas concentrações de As.

Contudo, apesar das taxas de remoção obtidas nesta etapa apresentarem-se abaixo das observadas nos experimentos conduzidos com amostras sintéticas, é importante salientar que as concentrações iniciais das amostras reais eram significativamente maiores, como pode ser observado na Figura 27.

**Figura 27.** Gráfico de paretos das concentrações de arsênio nos tempos iniciais e *overnight* após a irradiação em câmara de foto oxidação e luz solar.



FONTE: Autoria Própria.

Outra forma de avaliação acerca da eficiência de remoção, não considerando apenas a porcentagem de remoção de As, mas também a quantidade nominal/concentração de arsênio removida está apresentada na Figura 27. As réplicas das Amostras reais 1 e 2 irradiadas sob o Sol apresentaram uma diminuição de, respectivamente, 9,4 e 5,3 vezes mais arsênio do que as avaliadas na etapa de Validação do Modelo, nesta mesma condição.

Os resultados obtidos através das irradiações solar e artificial nesta etapa apresentaram significativo decréscimo na concentração do metaloide, no entanto ao final do experimento os níveis de arsênio total observados situam-se em patamares muito acima do recomendado pela OMS ( $10 \mu\text{g L}^{-1}$ ), de modo que essas amostras, mesmo após o tratamento pelo processo SORAS, ainda não estão aptas para o consumo humano e descarte em rios e mananciais.

Para que a concentração final se enquadrasse dentro dos limites recomendados pela OMS, seriam necessários estudos adicionais, tais como maiores tempos de exposição das amostras à irradiação, uma reaplicação do processo SORAS no sobrenadante, ou ainda um aumento nas concentrações dos componentes ferro e citrato, podendo assim aumentar a porcentagem de remoção de As.

Em tratando-se de amostras reais, provenientes de ensaios de bioacumulação com peixes, é provável que haja a presença de interferentes, principalmente matéria orgânica, que reagem com as espécies e radicais oxidantes, impedindo que o processo SORAS ocorra de maneira adequada. Além disso, pode haver concorrência dos interferentes com o As(V) nos sítios de adsorção dos oxihidróxidos de ferro, reduzindo a eficiência do processo.

## 6 CONCLUSÃO

Os resultados alcançados evidenciam a eficiência da técnica SORAS para a remoção de arsênio em matrizes aquáticas. Pelo fato de ser um processo simples, barato e que utiliza fonte de energia renovável, luz solar, o procedimento está alinhado com os princípios de química verde.

Através do planejamento fatorial completo  $2^4$ , foi possível identificar as contribuições que as variáveis “concentração de ferro”, “concentração de citrato”, “fonte de citrato” e “ângulo de incidência de irradiação” tiveram na remoção de arsênio trivalente pelo processo SORAS. Os experimentos intermediários apresentaram melhorias no processo através de alterações pontuais do sistema e auxiliando na definição dos parâmetros utilizados no planejamento Doehlert.

A introdução do  $\text{Fe}^{2+}$  no processo viabilizou a ocorrência sinérgica dos ciclos de reações com incremento na geração de espécies e radicais oxidantes, conforme demonstrado no mecanismo proposto, além da mudança na composição do precipitado formado, que aumentou significativamente a eficiência do processo.

A otimização do processo foi realizada por meio do planejamento fatorial do tipo Doehlert e possibilitou a geração de um modelo matemático, que obteve êxito nos testes estatísticos aplicados, descrevendo o comportamento do sistema com precisão. A partir da aprovação do modelo foi possível plotar o gráfico de superfície, que indicou as melhores respostas, oriundas das combinações das variáveis.

A aplicação do processo SORAS otimizado foi realizada respeitando-se os princípios de Química Verde de economia de átomos e de eficiência energética, utilizando-se o mínimo de reagentes, com o máximo de rendimento. A validação do modelo proposto confirmou os resultados previstos (remoção de 100%).

Foi possível observar que o pH apresentou pequenas variações, nas três condições às quais as amostras foram submetidas – radiação solar, câmara de foto oxidação e sem radiação. Durante o período monitorado, observou-se um decréscimo nas concentrações de ferro e de arsênio nas amostras irradiadas natural ou artificialmente. Já as amostras não irradiadas apresentaram soluções contendo altas concentrações de ferro e de arsênio ao final do experimento, sugerindo que a radiação foi um fator preponderante para que o processo de remediação das matrizes aquáticas contaminadas pelo metaloide ocorresse.

Em todos os experimentos realizados neste trabalho, os resultados obtidos nas amostras irradiadas pela radiação solar se mostraram melhores quando comparados aos irradiados na câmara de foto oxidação, possivelmente em decorrência da alta incidência solar global que a região de São José do Rio Preto apresenta. Todavia, em regiões que não apresentam este alto índice de radiação natural, tal qual observado no noroeste paulista, a câmara de foto oxidação se mostra uma opção viável para o tratamento de águas contaminadas por arsênio em pequena escala.

Sob condições otimizadas e em um único período de irradiação, utilizando-se radiações solar e artificial, as amostras reais alcançaram-se remoções de 79 e 49%, respectivamente. Em se tratando de amostras sintéticas, a radiação artificial promoveu a remoção de até 97%, enquanto a solar, de até 100%, também após um único período de irradiação, evidenciando-se que ambos os métodos foram eficientes na remoção de arsênio de matrizes aquáticas.

## REFERÊNCIAS

ABDUSSALAM-MOHAMED, W.; ALI, A. Q.; ERRAYES, A. O. Green Chemistry: Principles, Applications, and Disadvantages. *Chemical Methodologies*. v. 4, p.408-423, 2020.

ANVISA – AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resolução Da Diretoria Colegiada - RDC Nº 166, de 24 de julho de 2017. *Dispõe sobre a validação de métodos analíticos e dá outras providências*. Disponível em: [http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/2721567/RDC\\_166\\_2017\\_COMP.pdf/d5fb92b3-6c6b-4130-8670-4e3263763401](http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/2721567/RDC_166_2017_COMP.pdf/d5fb92b3-6c6b-4130-8670-4e3263763401). Acesso em: 15 mai. 2020.

APPLETON, J. D.; WILLIAMS, T. M.; ORBEA, H.; CARRASCO, M. Fluvial contamination associated with artisanal gold mining in the Ponce Enríquez, Portovelo-Zaruma and Nambija áreas, Ecuador. *Water, air and soil pollution*, v.131, p. 19-39, 2001.

ARCHER, J.; HUDSON-EDWARDS, A.; PRESTON, D. A.; HOWARTH, R. J.; LINGE, K. Aqueous exposure and uptake of arsenic by Riverside communities affected by mining contamination in the Río Pilcomayo basin, Bolivia. *Minerological Magazine*. v. 69(5), p. 719-736, 2005.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS – AOAC. Appendix F: *Guidelines for standard method performance requirements*. 2016, p.1-18.

ATKINS, P.; JONES, L.,. *Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente*. Tradução técnica: Ricardo Bicca de Alencastro. 5. Ed. Porto Alegre: Bookman, 2012.

BLANCO, J.; MALATO, S., FERNÁNDEZ-IBAÑEZ, P., ALARCÓN, D., GERNJAK, W., MALDONADO, M.I. Review of feasible solar energy application to water processes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*., v. 13, p. 1437-1445, 2009.

BUNDSCHUH, J.; LITTER, M. I.; PARVEZ, F.; ROMÁN-ROSS, G.; NICOLLI, H. B.; JEAN, J.S.; LIU, C. W.; LÓPEZ, D.; ARMIENTA, M. A.; GUILHERME, L. R. G.; CUEVAS, A. G.; CORNEJO, L.; CUMBAL, L.; TOUJAGUEZ, R. One century of arsenic exposure in Latin America: A review of history and occurrence from 14 countries. *Science of the Total Environment*., v.429, p. 2-35, 2012.

CHEN, J.; GARBINSKI, L. D.; ROSEN, B.; ZHANG, J.; XIANG, P.; MA, L. Q. Organoarsenical compounds: Occurrence, toxicology and biotransformation. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*., v.50:3, p.217-243, 2020.

CHIAVOLA, A.; AMATO, E. D.; SIRINI, P.; CARETTI, C.; GORI, R. Arsenic removal from a highly contaminated groundwater by a combined coagulation-filtration-adsorption process. *Water, Air, & Soil Pollution*. v. 230. p.1-12, 2019.

CHOI, J.; LEE, E.; CHOI, S. Q.; LEE, S.; HAN, Y.; KIM, H. Arsenic removal from contaminated soils for recycling via oil agglomerate flotation. *Chemical Engineering Journal*. v. 285, p. 207-217, 2016.

CHOONG, T. S.Y.; CHUAH, T.G.; ROBIAH, Y.; GREGORY KOAY, F. L.; AZNI, I. Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water, an overview. *Desalination*, v.217, p.139-166, 2007.

CRISCUOLI, A.; FIGOLI, A. Pressure-driven and thermally-driven membrane operations for the treatment of arsenic-contaminated waters: A comparison. *Journal of Hazardous Materials*, v.370, p.147-155, 2019.

DE MARCO, B. A.; RECHELO, B. S.; TÓTOLI, E. G.; KOGAWA, A. C.; SALGADO, H. R. N. Evolution of green chemistry and its multidimensional impacts: A review. *Saudi Pharmaceutical Journal*. v. 27, p.1-8, 2019.

DE SOUZA, A. C. M.; DE ALMEIDA, M. G.; PESTANA, I. A.; DE SOUZA, C. M. M.; Arsenic Exposure and Effects in Humans: A Mini-Review in Brazil. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. v. 76, p.357-365, 2019.

DIONÍSIO, A. G. G.; GONZALEZ, M. H.; NÓBREGA, J. A. Determinação de arsênio em amostras da cadeia produtiva de frangos de corte por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite. *Química Nova*. v. 34, p. 49-52, 2011.

Directive 40/EC of 16 May 2003. *Establishing the list, concentration limits and labelling requirements for the constituents of natural mineral waters and the conditions for using ozone-enriched air for the treatment of natural mineral waters and spring Waters Official Journal of the European Union*. Disponível em: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32003L0040&from=EN>. Acesso em: 15 mai. 2020.

DIYA'UDDEEN, B. H.; AZIZ, A. R. A.; DAUD, W. M. A. W. On the limitation of Fenton oxidation operational parameters: A review. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*. v. 10, p. 1-25, 2012.

DOS SANTOS, N. M.; DO NASCIMENTO, C. W. A.; MATSCHULLAT, J.; DE OLINDA, R. A. Assessment of the Spatial Distribution of Metal(Oid)s in Soils Around an Abandoned Pb-Smelter Plant. *Environmental Management*. v.59, p.522-530, 2017.



DURÁN, A.; MONTEAGUDO, J. M.; SAN MARTÍN, I.; MERINO, S. Photocatalytic degradation of aniline using an autonomous rotating drum reactor with both solar and UV-C artificial rotation. *Journal of Environmental Management*. v. 210, p. 122-130, 2018.

FARIAS, L. A.; FÁVARO, D. I. T. Vinte anos de química verde: Conquistas e desafios. *Química Nova*, v.34, n.6, p.1089-1093, 2011.

FEISTEL, U.; OTTER, P.; KUNZ, S.; GRISCHEK, T.; FELLER, J. Field tests of a small pilot plant for the removal of arsenic in groundwater using coagulation and filtering. *Journal of Water Process Engineering*. v.14, p.77-85, 2016.

FIALHO, L. L.; PEREIRA, C. D.; NÓBREGA, J, A. Combination of cool plasma and collision-reaction interface for correction of polyatomic interferences on copper signals in inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B*, v.66, p.389-393, 2011.

FIGOLI, A.; FUOCO, I.; APOLLARO, C.; CHABANE, M.; MANCUSO, R.; GABRIELE, B.; DE ROSA, R.; VESPASIANO, G.; BARCA, D.; CRISCUOLI, A. Arsenic-contaminated groundwaters remediation by nanofiltration. *Separation and Purification Technology*. v.238, p. 116461, 2020.

FIGUEIREDO, B. R.; BORBA, R. P.; ANGÉLICA, R. M. Arsenic occurrence in Brazil and human exposure. *Environmental Geochemistry and Health*. v.29, p.109-118, 2007.

FREITAS, de A. M.; SIRTORI, C.; LENZ, C. A.; ZAMORA, P. G. P. Microcystin-LR degradation by solar photo-Fenton, UV-A/photo-Fenton and UV-C/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: a comparative study. *Photochemical & Photobiological Sciences*. v. 12, p. 696-702, 2012.

FU, Q. L.; LIU, C.; ACHAL, V.; WANG, Y. J.; ZHOU, D. M. Aromatic Arsenical Additives (AAAs) in the soil environment: detection, environmental behaviors, toxicities and remediation. *Advances in Agronomy*. v. 140, p. 1-41, 2016.

GARCIA, M. G.; d'HIRIART, J.; GIULLITTI, J.; LIN, H.; CUSTO, G.; HIDALGO, M. V.; LITTER, M. I.; BLESÁ, M. A. Solar light induced removal of arsenic from contaminated groundwater: the interplay of solar energy and chemical variables. *Solar Energy*, v.77, p. 601-613, 2004.

GONZALEZ, A.; GRÁGEDA, M.; USHAK, S. Assessment of pilot-scale water purification module with electro dialysis technology and solar energy. *Applied energy*. v. 206, p. 1643-1652, 2017.

GOVERNO DO ESTADO DE SÃO PAULO - Secretaria de Energia e Mineração. *Incidência Solar Global – Média anual por Município – Estado de São Paulo*. 2017. Disponível em: [http://dadosenergeticos.energia.sp.gov.br/portalcev2/intranet/renovaveis/mapassolar/solar\\_global\\_munic%edpios.jpg](http://dadosenergeticos.energia.sp.gov.br/portalcev2/intranet/renovaveis/mapassolar/solar_global_munic%edpios.jpg). Acesso em: 15 mai, 2020.

GREEN, S. A. Green Chemistry: Progress and Barriers. *Physical Sciences Reviews*. v.72, 2016.

GRUNDL, T.; DELWICHE, J. Kinetics of ferric oxyhydroxide precipitation. *Journal of Contaminant Hydrology*, v.14, p.71-97, 1993.

GUNDUZ, O.; BAKAR, C.; SIMSEK, C.; BABA, A.; ELCI, A.; GURLEYUK, H.; MUTLU, M.; CAKIR, A. Statistical Analysis of Causes of Death (2005-2010) in Villages of Simav Plain, Turkey, With High Arsenic Levels in Drinking Water Supplies. *Archives of Environmental & Occupational Health*. v.70, p-35-46, 2015.

HAGE, D, S.; CARR, J, D., *Química analítica e análise quantitativa*. Tradução Midori Yamamoto; revisão técnica Edison Wendler. 1. Ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2012.

HENKE, K. R. *Arsenic: Environmental Chemistry, Health Threats and Waste Treatment*. 1 ed. Chichester: Wiley, 2009.

HOANG, V. A.; NISHIHAMA, S.; YOSHIZUKA, K. Adsorptive Removal of Arsenic from Aqueous Environment. *Journal of Chemical Engineering of Japan*. v. 52, Nº11, p.829-834, 2019.

HU, G.; MIAN, H. R.; DYCK, R.; MOHSENI, M.; JASIM, S.; HEWAGE, K.; SADIQ, R. Drinking Water Treatments for Arsenic and Manganese Removal and Health Risk Assessment in White Rock, Canada. *Exposure and Health*. published online, 2019.

HUG, S. J.; LAUBSCHER, H.U. Iron(III) Catalyzed Photochemical Reduction of Chromium (VI) by Oxalate and Citrate in Aqueous Solutions. *Environmental Science & Technology*, v.31, p.160-170, 1997.

HUG, S. J.; CANONICA, L.; WEGELIN, M.; GECHTER, D.; GUNTEN, R.V. Solar Oxidation and Removal of Arsenic at Circumneutral pH in Iron Containing Waters. *Environmental Science & Technology*, v.35, p.2114-2121, 2001.

IGAM – INSTITUTO MINEIRO DE GESTÃO DAS ÁGUAS. *Encarte especial sobre a qualidade das águas do Rio Doce após 3 anos do rompimento da Barragem de Fundão: 2015-2018*. Belo Horizonte: Instituto Mineiro de Gestão das Águas, 2018.

INMETRO - INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA. *Orientação sobre validação de métodos analíticos*. 2011. Disponível em; [http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/Cgcre/DOQ/DOQ-Cgcre-8\\_04.pdf](http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/Cgcre/DOQ/DOQ-Cgcre-8_04.pdf). Acesso em: 15 mai. 2020.

INPE/CPTEC - INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS/CENTRO DE PREVISÃO DO TEMPO E ESTUDOS CLIMÁTICOS. *Estações do Ano*. Disponível em: <https://clima1.cptec.inpe.br/estacoes/>. Acesso em: 15 mai. 2020.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. *Métodos físico-químicos para análise de alimentos*. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008

KEOGH, M. B., CASTRO-ALFÉREZ, M., POLO-LÓPEZ, M. I., FERNÁNDEZ CALDERERO, I., AL-ERYANI, Y. A., JOSEPH-TITUS, C., SAWANT, B., DHODAPKAR, R., MATHUR, C., MCGUIGAN, K. G., FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P. Capability of 19-L polycarbonate plastic water cooler containers for efficient solar disinfection (SODIS): Field case studies in India, Bahrain and Spain. *Solar Energy*, v. 116, p. 1-11, 2015.

KHOE, G. H.; EMETT, M. T.; ROBINS, R. G.; *Photoassisted Oxidation of Species in Solution*. US. Pat. 5688378, 1997.

KOSMAS, S. Growing your green chemistry mindset. *Physical Sciences Reviews*. v.56, 2017.

LARA, F.; CORNEJO, L.; YÁÑEZ, J.; FREER, J.; MANSILLA, H. D. Solar-light assisted removal of arsenic from natural waters: effect of iron and citrate concentrations. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v.81, p.1282-1287, 2006.

LENARDÃO, E. J.; FREITAG, R. A.; DABDOUB, M. J.; BATISTA, A. C. F.; SILVEIRA, C. C. “Green Chemistry” – Os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. *Química Nova*, v.26, n.1, p.123-129, 2003.

LI, C.; WANG, J.; YAN, B.; MIAO, A.; ZHONG, H.; ZHANG, W.; MA, L.Q. Progresses and emergind trends of arsenic research in the past 120 years. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. published online, 2020.

LIMA, M. J. A.; CASTILHO, Q. G. S.; FERNANDES, R. N.; TANAKA, A. A.; DOS REIS, B. F. Procedimento automático para determinação espectrofotométrica de hidroquinona empregando multicomutação em sistema de análise em fluxo. *Química Nova*. v. 39, N°5, p.592-597, 2016.

LIU, Z. What is the future of solar energy? Economic and policy barriers. *Energy Sources, Part B: Economics, Planning, and Policy*. v. 13, N° 3, p.169-172, 2018.

LYTLE, D. A.; SORG, T. J.; SNOEYING, V. L. Optimizing arsenic removal during iron removal: Theoretical and practical considerations. *Journal of Water Supply: Research and Technology – AQUA*. v.54.8, p. 545-560, 2005.

MAJUMDER, S.; NATH, B.; SARKAR, S.; ISLAM, SK. M.; BUNDSCHUH, J.; CHATTERJEE, D.; HIDALGO, M. Application of natural citric acid sources and their role on arsenic removal from drinking water: A green chemistry approach. *Journal of Hazardous Materials*, v.262, p.1167-1175, 2013.

MARTINEZ, V. D.; VUCIC, E. A.; BECKER-SANTOS, D. D.; GIL, L.; LAM, W. L. Arsenic Exposure and the Induction of Human Cancers. *Journal of Toxicology*, v.2011 p.1-13, 2011.

MENEGUELLI-SOUZA, A. C.; PESTANA, I. A.; AZEVEDO, L. S.; ALMEIDA, M. G.; ALVES, M. G.; OLIVEIRA, D. F. C.; DUPIM, M. O.; GONÇALVES, R. A.; GODOY, J. M. O.; SOUZA, C. M. M. Arsenic in groundwater in Paraíba do Sul river, Brazil: sources, hydrogeochemistry, and correlation with redox parameters. *Environmental Earth Sciences*. v.79:194, p.1-10, 2020.

NAUGHTY DOG; SIE BEND STUDIO; BLUEPOINT GAMES. Uncharted 4: A Thief's End. [s.l.]: Sony Interactive Entertainment, Sony Interactive Entertainment Europe, PlayStation Mobile Inc., 2016. 1. jogo eletrônico.

NOGUEIRA, R. F. P; TROVÓ, A. G.; SILVA, da M. R. A; VILLA, R. D. Fundamentos e Aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. *Química Nova*. v. 30:2, p. 400-408, 2007.

NOVAES, C. G.; YAMAKI, R. T.; de PAULA, V. F.; do NASCIMENTO JÚNIOR, B. B.; BARRETO, J. A.; VALASQUES, G. S.; BEZERRA, M. A. Otimização de Métodos

Analíticos Usando Metodologia de Superfícies de Resposta – Parte I: Variáveis do Processo. *Revista Virtual de Química*. v.9, p.1184-1215, 2017.

O'FARRELL, C.; MAHON, J. M.; GILL, L. W.; Development of a continuous flow solar oxidation process for the removal of arsenic for sustainable rural water supply. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. v.4, p.1181-1190, 2016.

OLIVEIRA, L. H. B.; FERREIRA, N. S.; OLIVEIRA, A.; NOGUEIRA, A. R. A.; GONZALEZ, M. H. Evaluation of Distribution and Bioaccumulation of Arsenic by ICP-MS in Tilapia (*Oreochromis niloticus*) Cultivated in Different Environments. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v.28, n.12, p.2455-2463, 2017.

OTTER, P.; MALAKAR, P.; JANA, B. B.; GRISCHEK, T.; BENZ, F.; GOLDMAIER, A.; FEISTEL, U.; JANA, J.; LAHIRI, S.; ALVAREZ, J. A. Arsenic Removal from groundwater by solar driven inline-electrolytic induced co-precipitation and filtration – a long term field test conducted in West Bengal. *Environmental Research and Public Health*. v. 14, p.1-22, 2017.

PEREIRA, E. B.; MARTINS, F. R.; GONÇALVES, A. R.; COSTA, R. S.; LIMA, F. J. L.; RÜTHER, R.; ABREU, S. L.; TIEPOLO, G. M.; PEREIRA, S. V.; SOUZA, J. G. *Atlas Brasileiro de Energia Solar*. 2.ed. São José dos Campos: INPE, 2017. Disponível em: [http://labren.ccst.inpe.br/atlas\\_2017.html](http://labren.ccst.inpe.br/atlas_2017.html). Acesso em: 15 mai. 2020.

PEREIRA, F. M. V.; PEREIRA-FILHO, E. R. Aplicação de programa computacional livre em planejamento de experimentos: um tutorial. *Química Nova*. v.41, Nº 9, p.1061-1071, 2018.

PEREIRA FILHO, E. R. *Planejamento fatorial em química: Maximizando a obtenção de resultados*. São Carlos: EdUFSCar, 2018.

PERKIN ELMER, Inc. (29 de agosto de 2011). 1 Vídeo (6min49s) NexION 300 ICP-MS. Acesso em 31 de Maio de 2020, disponível em Publicado pelo canal PerkinElmer, Inc.: <https://www.youtube.com/watch?v=4PRS17oa3I4&t=253s>

PERKIN ELMER, Inc. (22 de maio de 2013). 1 Vídeo (6min27s). NexION® 300 ICP-MS - The Power of Three. Acesso em 31 de maio de 2020, disponível em Publicado pelo canal PerkinElmer, Inc.: <https://www.youtube.com/watch?v=f5AmxmM1vt0>

PODGORSKI, J.; BERG, M. Global Threat of arsenic in groundwater. *Science*. v. 368, p.845-850, 2020.

PRADO, A. G. S. Química verde, os desafios da química do novo milênio. *Química Nova*, v.26, n.5, p.738-744, 2003.

RAMÍREZ-RODRÍGUEZ, A. E.; BAÑUELOS-HERNÁNDEZ, B.; GARCÍA-SOTO, M. J.; GOVEA-ALONSO, D. G.; ROSALES-MENDOZA, S.; TORRE, M. C. A.; MONREAL-ESCALANTE, E.; PAZ-MALDONADO, L. M. T. Arsenic removal using *Chlamydomonas reinhardtii* modified with the gene *acr3* and enhancement of its performance by decreasing phosphate in the growing media. *International Journal of Phytoremediation*, v.21, n.7, p.617-623, 2019.

RESOLUÇÃO CONAMA Nº 357, de 17 e março de 2005. *Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamentos de efluentes, e dá outras providências*. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/conama/res/res05/res35705.pdf>. Acesso em 15 mai. 2020.

ROMERO, L.; ALONSO, H.; CAMPANO, P.; FANFANI, L.; CIDU, R. DADEA, C.; KEEGAN, T.; THORNTON, I.; FARAGO, M. Arsenic enrichment in waters and sediments of the Rio Loa (Second Region, Chile). *Applied Geochemistry*, v.18, p.1399-1416, 2003.

SABESP - COMPANHIA DE SANEAMENTO BÁSICO DO ESTADO DE SÃO PAULO. *Tratamento de água*. Disponível em: <http://site.sabesp.com.br/site/interna/Default.aspx?secaold=47>. Acesso em: 15 mai. 2020.

SARIÑANA-RUIZ, Y. A.; VAZQUEZ-ARENAS, J.; SOSA-RODRÍGUEZ, F. S.; LABASTIDA, I.; ARMIENTA, M. A.; ARAGÓN-PIÑA, A.; ESCOBEDO-BRETADO, M. A.; GONZÁLEZ-VALDEZ, L. S.; PONCE-PEÑA, P.; RAMÍREZ-ALDABA, H.; LARA, R. H. Assessment of arsenic and fluorine in surface soil to determine environmental and health risk factors in the Comarca Lagunera, Mexico. *Chemosphere*. v. 178, p.391-401, 2017.

SARKAR, A.; PAUL, B. The global menace of arsenic and its conventional remediation – A critical review. *Chemosphere*. v.158, p.37-49, 2016.

SENN, A. C.; HUG, S. J.; KAEGI, R, HERING, J, G., VOEGELIN, A. Arsenate co-precipitation with Fe(II) oxidation products and retention or release during precipitate aging. *Water Research*, v. 131, p.334-345, 2018.

SHETTY, R.; KOTHARI, G.; TAMBE, A. S.; KULKARNI, B. D.; KAMBLE, S. P. Photocatalytic degradation of ciprofloxacin HCl using Aeroxide® P-25 TiO<sub>2</sub> photocatalyst: Comparative evaluation of solar and artificial radiation.

SMITH, A. H.; GOYCOLEA, M.; HAQUE, R.; BIGGS, M. L. Marked Increase in Bladder and Lung Cancer Mortality in a Region of Northern Chile Due to Arsenic in Drinking Water. *American Journal of Epidemiology*, v.147, n.7, p.660-669, 1998.

SOKOLIK, I, N. Radiation balance and Solar Radiation Spectrum. In: JØRGENSEN, S, E.; FATH, B, D. (Ed) *Encyclopedia of Ecology*, 1. Ed. Canadá: Elsevier, p. 2951 – 2955, 2008.

SOUSA-AGUIAR, E. F., ALMEIDA, J. M. A. R., ROMANO, P. N., FERNANDES, R. P., CARVALHO, Y. Química Verde: A Evolução de um Conceito. *Química Nova*, v.37, p.1257-1261, 2014.

US-EPA – United States *Environmental Protection Agency. Technical fact sheet: Final rule for arsenic in drinking water.* 2001. Disponível em: <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyNET.exe/20001XXE.TXT?ZyActionD=ZyDocument&Client=EPA&Index=2000+Thru+2005&Docs=&Query=&Time=&EndTime=&SearchMethod=1&TocRestrict=n&Toc=&TocEntry=&QField=&QFieldYear=&QFieldMonth=&QFieldDay=&IntQFieldOp=0&ExtQFieldOp=0&XmlQuery=&File=D%3A%5Czyfiles%5CIndex%20Data%5C00thru05%5CTxt%5C00000001%5C20001XXE.txt&User=ANONYMOUS&Password=anonymous&SortMethod=h%7C-&MaximumDocuments=1&FuzzyDegree=0&ImageQuality=r75g8/r75g8/x150y150g16/i425&Display=hpfr&DefSeekPage=x&SearchBack=ZyActionL&Back=ZyActionS&BackDesc=Results%20page&MaximumPages=1&ZyEntry=1&SeekPage=x&ZyPURL>. Acesso em: 15 mai. 2020.

VACCARO, L. Green Chemistry. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*. v.12, p.2763-2765, 2016.

VAN ECK, N.; WALTMAN, L. Software survey: VOSviewer, a computer program for bibliometric mapping. *Scientometrics*, v.84, p.523-538, 2010.

WANG, N.; ZHENG, T.; ZHANG, G.; WANG, P. A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. v. 4, p. 762-787, 2016.

WANG, Y.; LV, C.; XIAO, L.; FU, G.; LIU, Y.; YE, S.; CHEN, Y. Arsenic removal from alkaline leaching solution using Fe (III) precipitation. *Environmental Technology*, v.40, n.3, p.1714-1720, 2019.

WARREN, C.; BURGESS, W. G.; GARCIA, M. G. Hydrochemical associations and depth profiles of arsenic and fluoride in Quaternary loess aquifers of northern Argentina. *Mineralogical Magazine*, v.69, n.5, p.877-886, 2005.

WEGELIN, M.; GECHTER, D.; HUG, S.; MAHMUD, A.; SORAS – A simple arsenic removal process. *Water, Sanitation, Hygiene: Challenges of the Millenium. 26th WEDC Conference, Dhaka*, p.379-382, 2001.

WHO – WORLD HEALTH ORGANIZATION. *Guidelines for Drinking Water Quality*. 4.ed. 2011. Disponível em: [http://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/44584/9789241548151\\_eng.pdf;jsessionid=6126682ED2AD74C11C46413E07614949?sequence=1](http://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/44584/9789241548151_eng.pdf;jsessionid=6126682ED2AD74C11C46413E07614949?sequence=1). Acesso em: 15 mai. 2020.

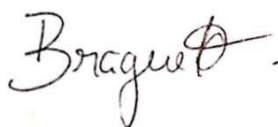
WILLIAMS, M. Arsenic in mine waters: an international study. *Environmental Geology*, v.40, n.3, p.267-278, 2001.



## TERMO DE REPRODUÇÃO XEROGRÁFICA

Autorizo a reprodução xerográfica do presente  
Trabalho de Conclusão, na íntegra ou em partes, para  
fins de pesquisa.

São José do Rio Preto, 28/07/2020.



---

Assinatura do autor