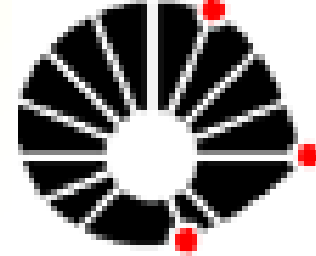


UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

*Faculdade de Engenharia Civil Arquitetura e Urbanismo
Instituto de Química*



UNICAMP

Especiação e remoção de arsênio inorgânico de águas de superfície e subterrânea empregando fotocatalise heterogênea e SORAS: detecção eletroquímica

José Roberto Guimarães

Maria do Socorro S. Pereira

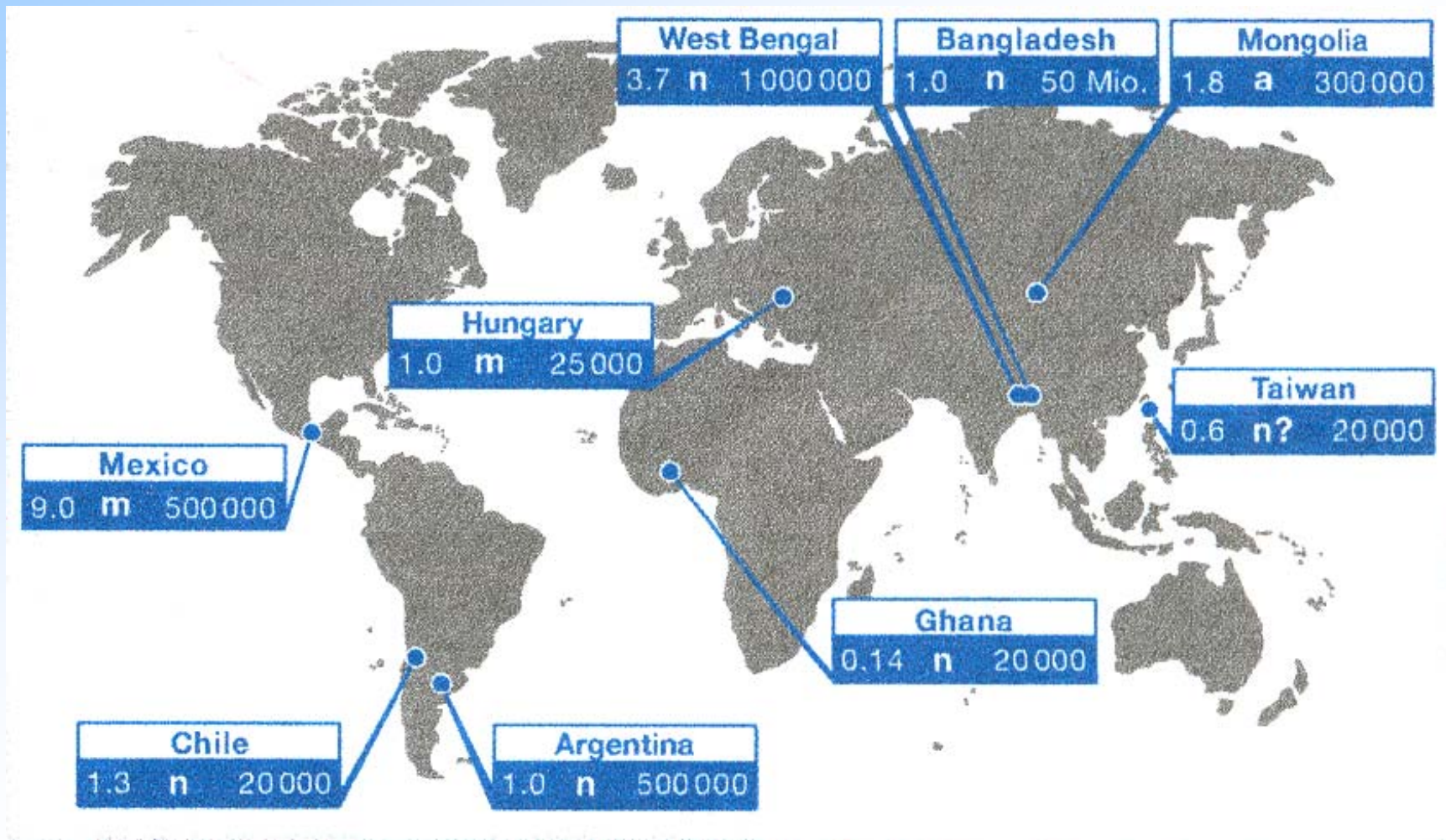
Anne Helene Fostier

Susanne Rath

Puerto Iguazú, Argentina – outubro/2005



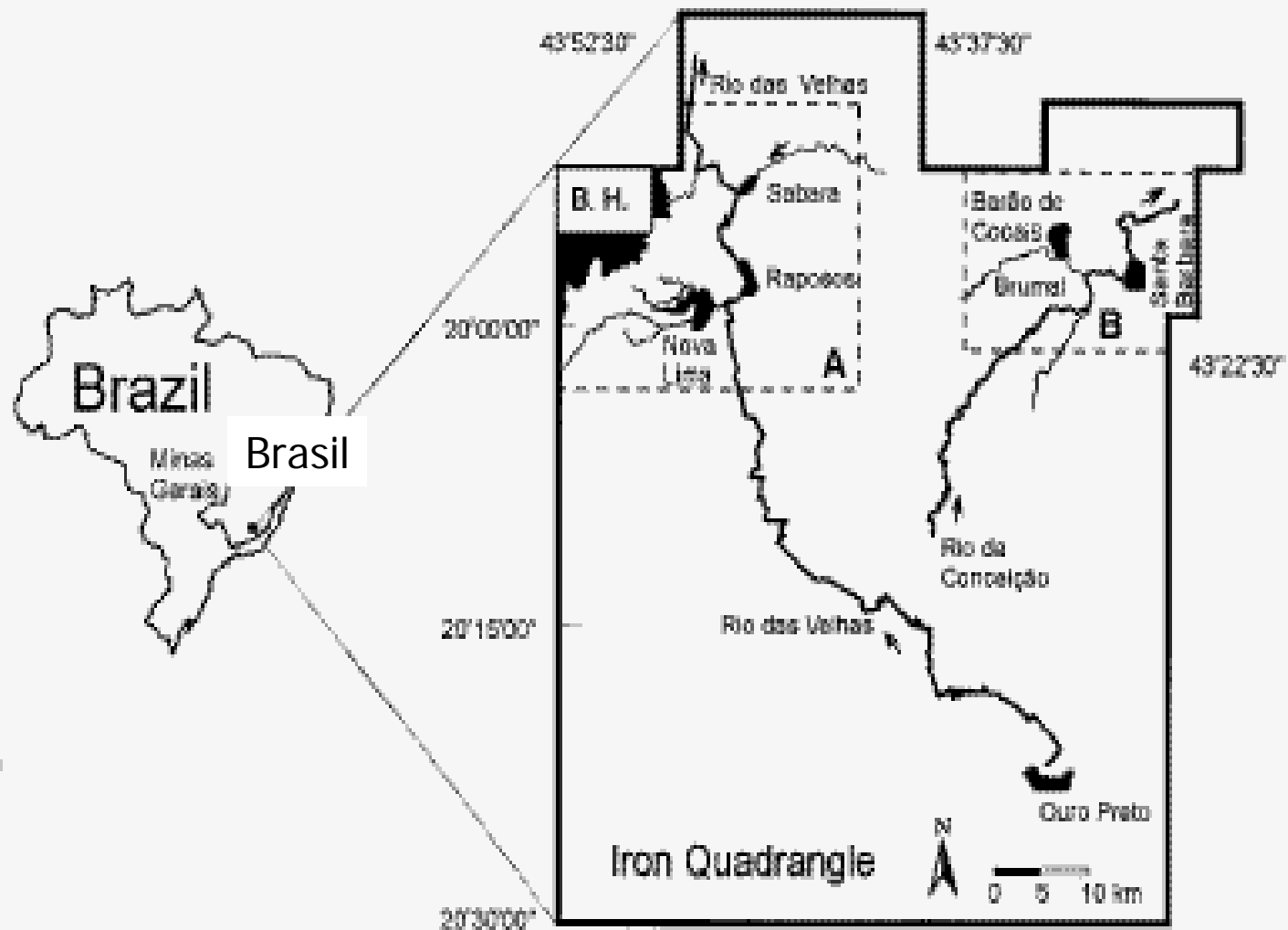
No mundo



Concentrações de arsênio na água (mg/L)

M = mineração; a = antrópicas; n = natural. Fonte EWAG News, 2001.

No Brasil



**Região do quadrilátero ferrífero em MG.
Fonte Matshullat et al., Applied Geochem.,2000)**

Matshullat e col. (Applied Geochem., 2000, 15)

Monitoramento em urina \Leftrightarrow 126 crianças - escolas \Leftrightarrow
Nova Lima e Santa Bárbara

Concentrações de As entre 2,2 e 106 $\mu\text{g L}^{-1}$

Média 25 $\mu\text{g L}^{-1}$, além de Cd e Hg

Águas superficiais \Rightarrow 0,4 a 350 $\mu\text{g L}^{-1}$

Sedimentos \Rightarrow 22 a 3200 mg kg^{-1}

Solos \Rightarrow 200 a 860 mg kg^{-1}

Águas subterrâneas \Rightarrow até 2980 $\mu\text{g L}^{-1}$

LEGISLAÇÃO BRASILEIRA

ARSÊNIO

☹️ Água potável

50 $\mu\text{g L}^{-1}$ Portaria 36/GM/1990

10 $\mu\text{g L}^{-1}$ Portaria 1469/MS/2000

10 $\mu\text{g L}^{-1}$ Portaria 518/MS/2004

☹️ Águas de superfície e subterrânea

50 $\mu\text{g L}^{-1}$ Portaria 20-CONAMA, 1986

10 $\mu\text{g L}^{-1}$ Portaria 357-CONAMA, 2005

Objetivos

Método Voltamétrico:

Determinação e especiação de As(III) e As (V)

Voltametria de redissolução catódica

Remoção de As em águas:

SORAS - Solar Oxidation and Removal of Arsenic

FH - fotocatalise heterogênea (FC)

TiO₂/PET/luz solar

Técnicas empregadas na detecção As

Ativação de nêutrons

Cromatografia iônica

Espectrometria de absorção e emissão atômica-GH

Espectrometria de massas

Espectrofotometria

Espectroscopia de fluorescência atômica

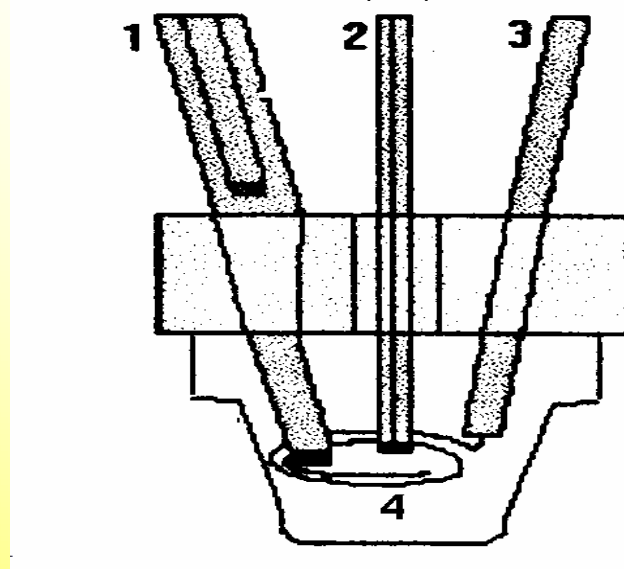
Voltametria

Voltametria

- ✓ possibilidade de análise em amostras com alta concentração salina;
- ✓ baixos limites de detecção (ng mL^{-1});
- ✓ tempo de análise curto (em relação a outras técnicas);
- ✓ detecção seletiva entre As(III) e As(V);
- ✓ Baixo consumo reagentes (quando comparado à cromatografia, por exemplo)

MEDIDAS VOLTAMÉTRICAS

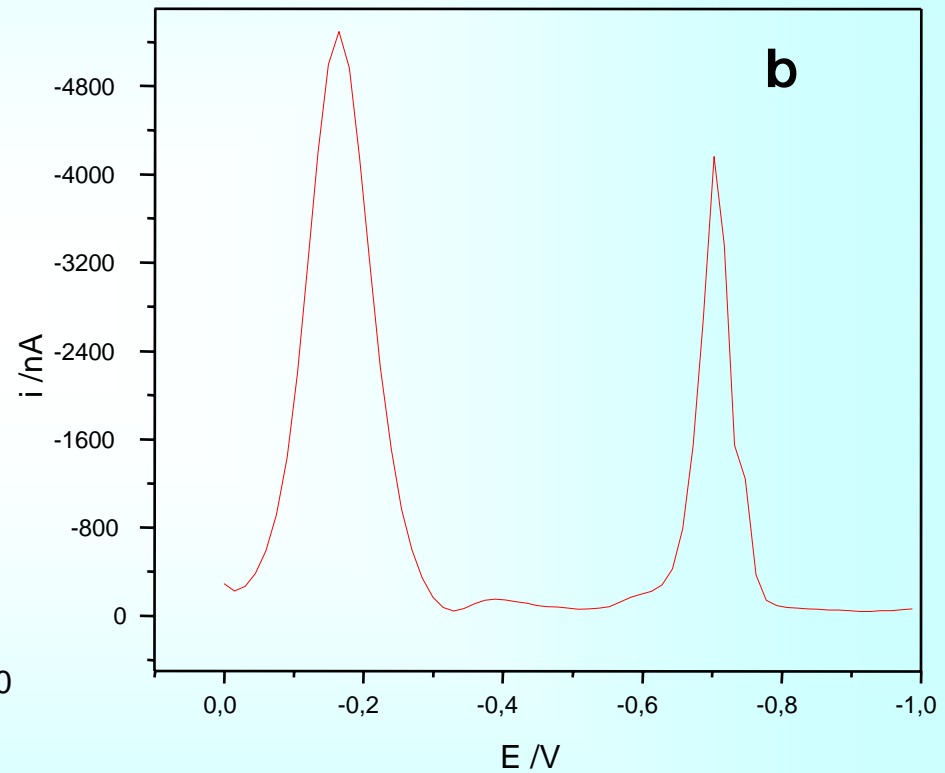
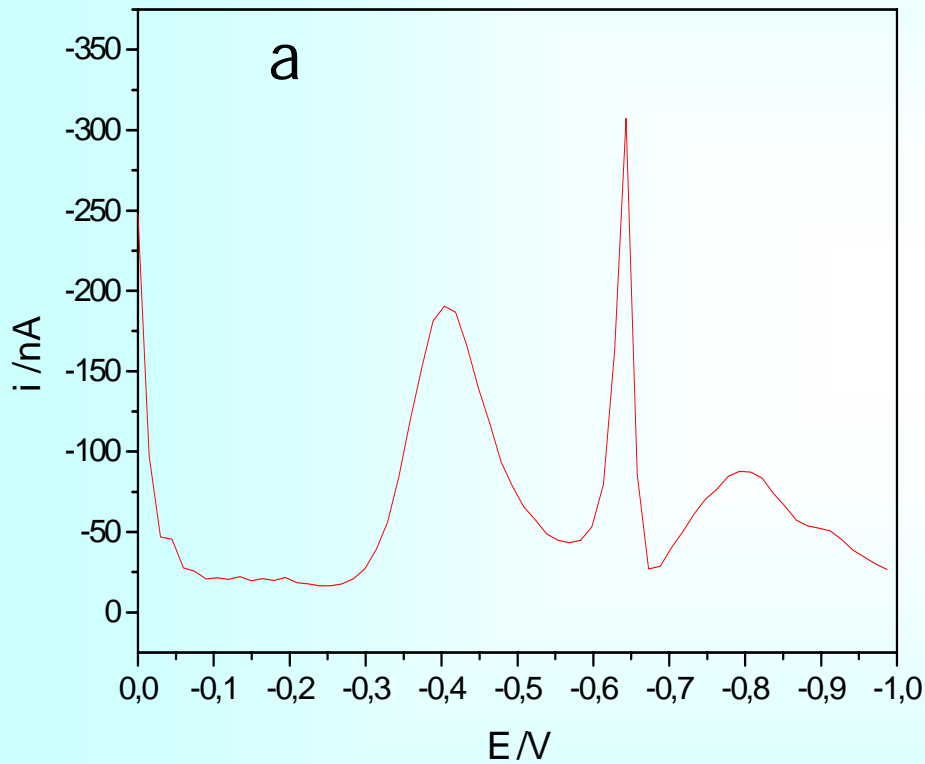
- ✓ Eletrodo de referência: Ag/AgCl, KCl sat.
- ✓ Eletrodo de trabalho: gota pendente de mercúrio (HMDE)
- ✓ Eletrodo auxiliar: carbono vítreo



PARÂMETROS OTIMIZADOS

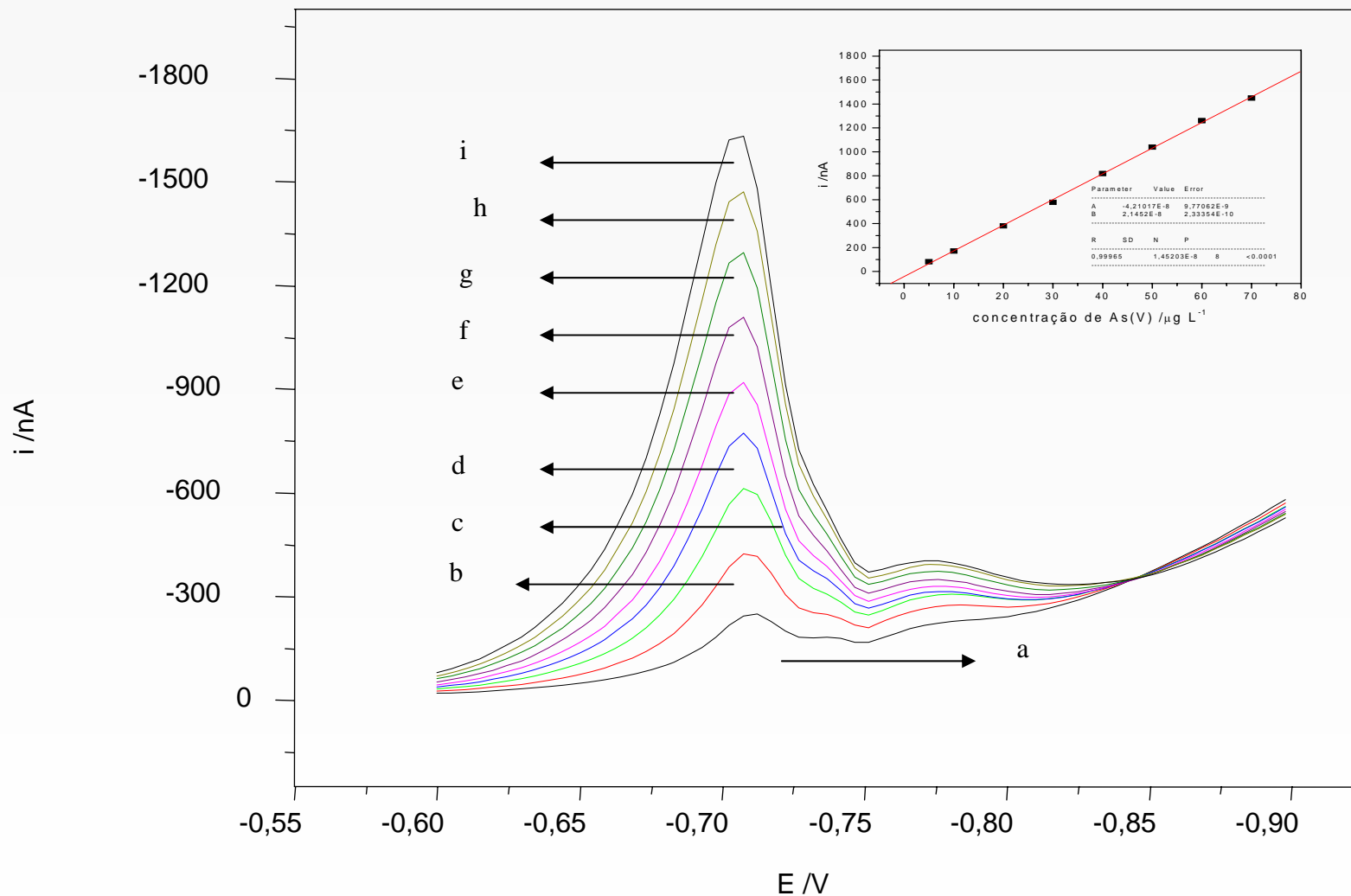
Parâmetros	As(III)	As(V)
HCl	2 mol L ⁻¹	2 mol L ⁻¹
Tempo redução	-	180 s
Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O	-	1 mmol L ⁻¹
Tempo deposição	150 s	150 s
Cu(II)	20 mg L ⁻¹	20 mg L ⁻¹
Velocidade Varredura	20 mV s ⁻¹	20 mV s ⁻¹
Potencial deposição	-0,5 V	-0,5 V
Tempo equilíbrio	10 s	10 s

INFLUÊNCIA DA PRESENÇA DE Cu(II)



Voltamograma de As(III). a) sem adição cobre e b) com Cu(II)

Ip x Ep



Curva analítica para As_{tot} . 2 mol L^{-1} HCl; 20 mg L^{-1} Cu(II); $E_d = -0,5$ V ; $t_r = 180$ s; 1 mmol L^{-1} $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$; $T_d = 150$ s; Concentrações As: 5 a 80 $\mu\text{g L}^{-1}$.

amostra certificada

	Conc. As amostra certificada	Conc. As encontrado
Conc. ($\mu\text{g L}^{-1}$)	$26,7 \pm 0,4$	$21,0 \pm 2,0$

Horwitz, 1992:

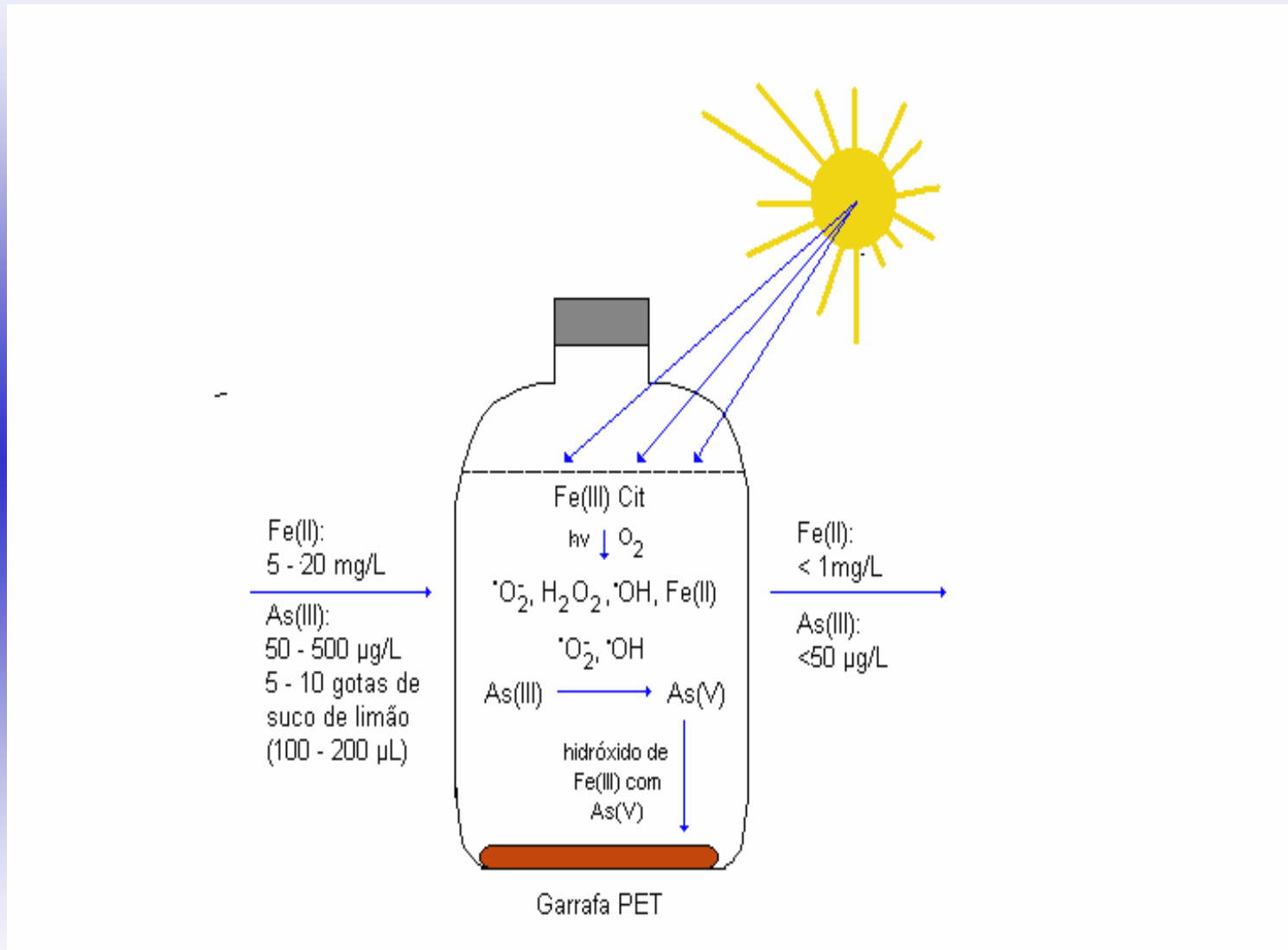
“32 % em nível de ppb é aceitável”

As em amostras de águas – outubro/2004

Ouro Preto e Mariana-MG/Brasil

Amostra	As(III)/ $\mu\text{g L}^{-1} \pm \text{SD}$	As_{tot}/ $\mu\text{g L}^{-1} \pm \text{SD}$
Mina A	< 2	1200 \pm 50
Mina A (parede)	< 2	1100 \pm 25
Mina B	15 \pm 1	363 \pm 10
Mina B	< 2	268 \pm 3
Mina C	10 \pm 1	15 \pm 2
Mina D	< 2	149 \pm 4
Bica A	< 2	20 \pm 2
Bica B	< 2	40 \pm 2
Bica C	< 2	48 \pm 2
Bica D	15 \pm 3	20 \pm 3
Rio	< 2	96 \pm 2

SORAS: Solar oxidation and removal of arsenic



Fonte: Ewag News, 2001, Bangladesh(remoção > 90%)

Fluxograma

Adição de 200 mL de água + As(III) + Fe + Citrato



Ajuste do pH sob agitação



Exposição solar por algumas horas,
na posição horizontal,
com monitoramento da radiação solar



Descanso na posição vertical
por algumas horas



Filtração e determinação

PARÂMETROS OTIMIZADOS

Concentração de Fe(II)

Concentração de citrato

pH

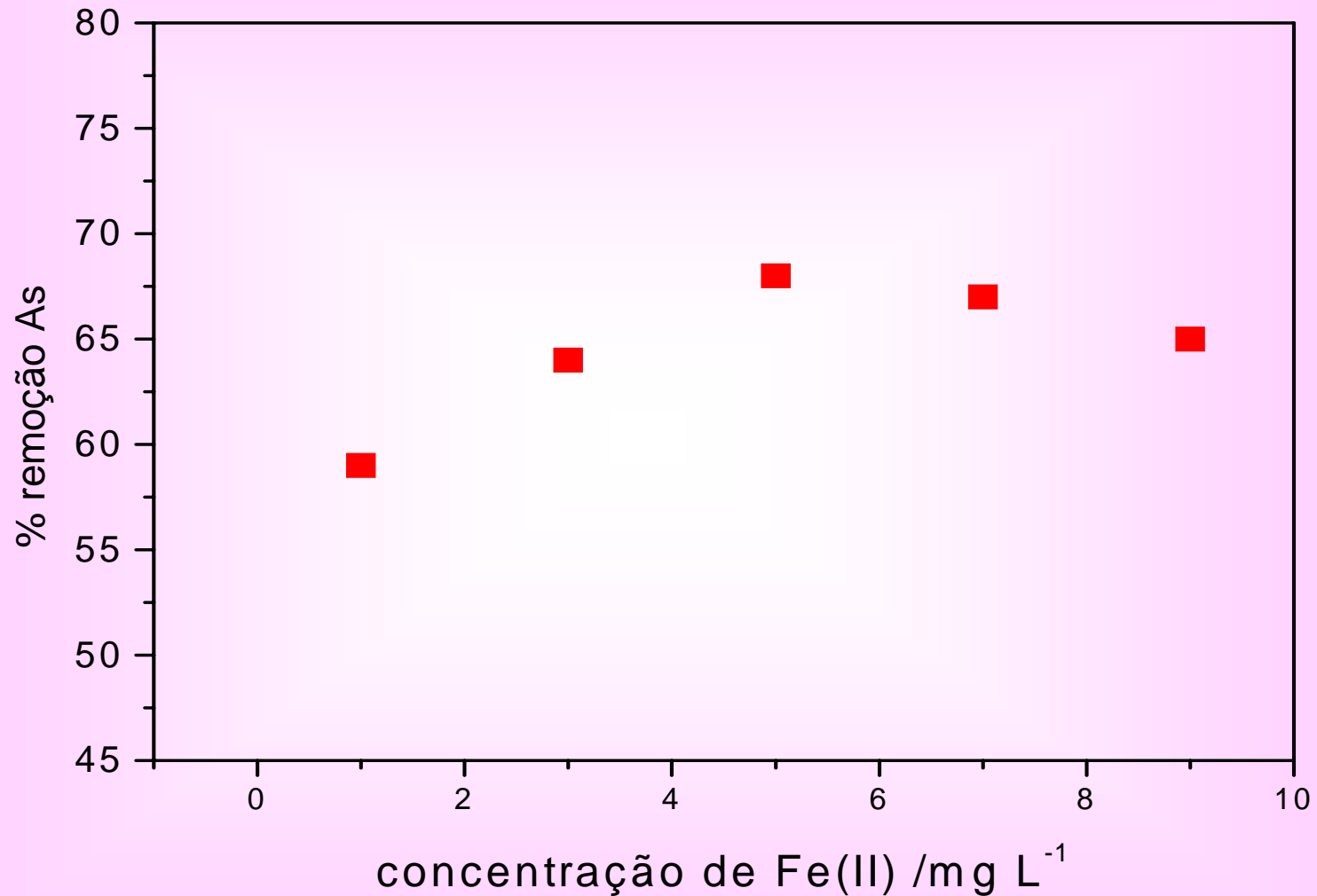
tempo de exposição

intensidade da radiação solar

presença de interferentes

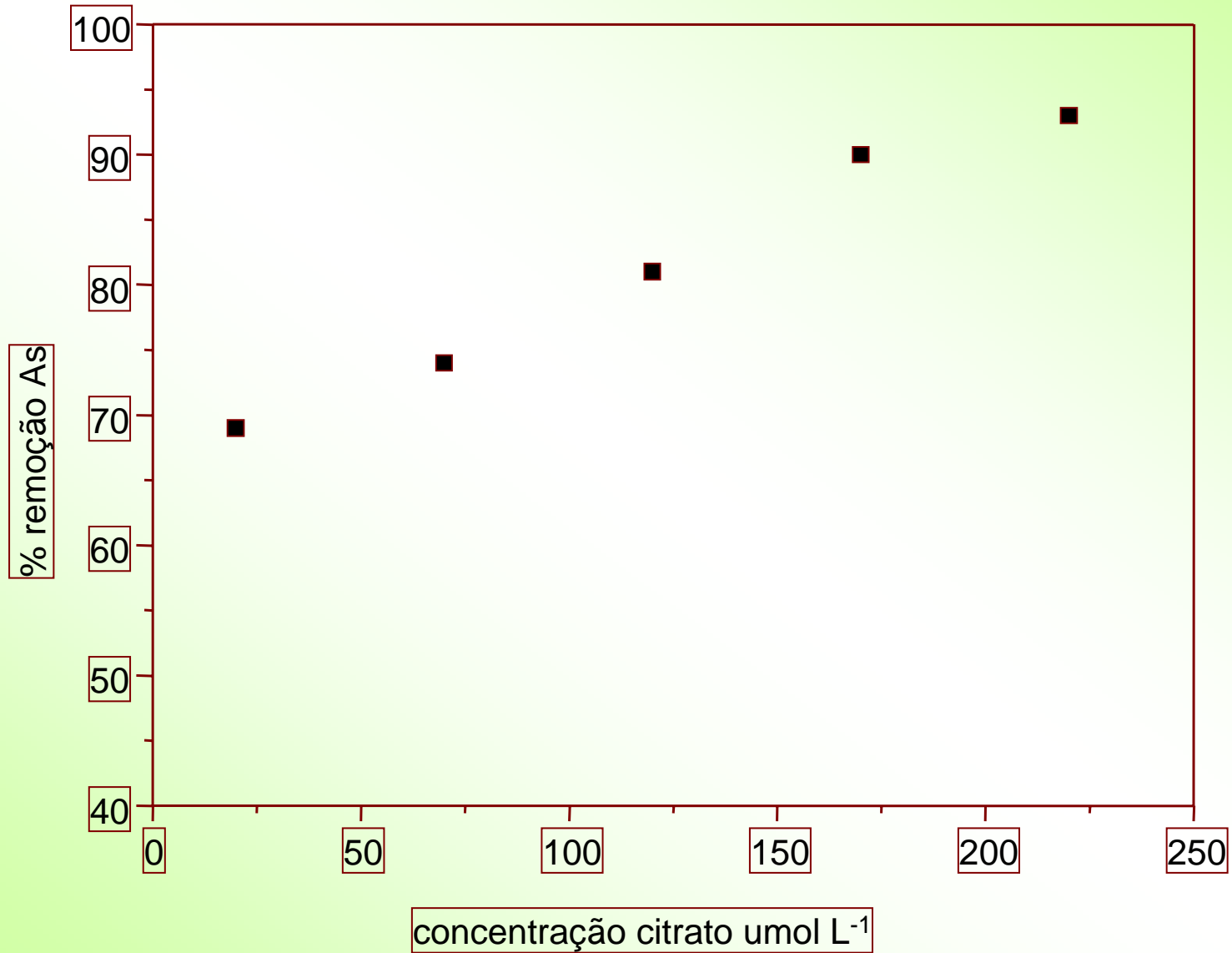
Aplicação do processo

Influência da concentração de Fe(II)



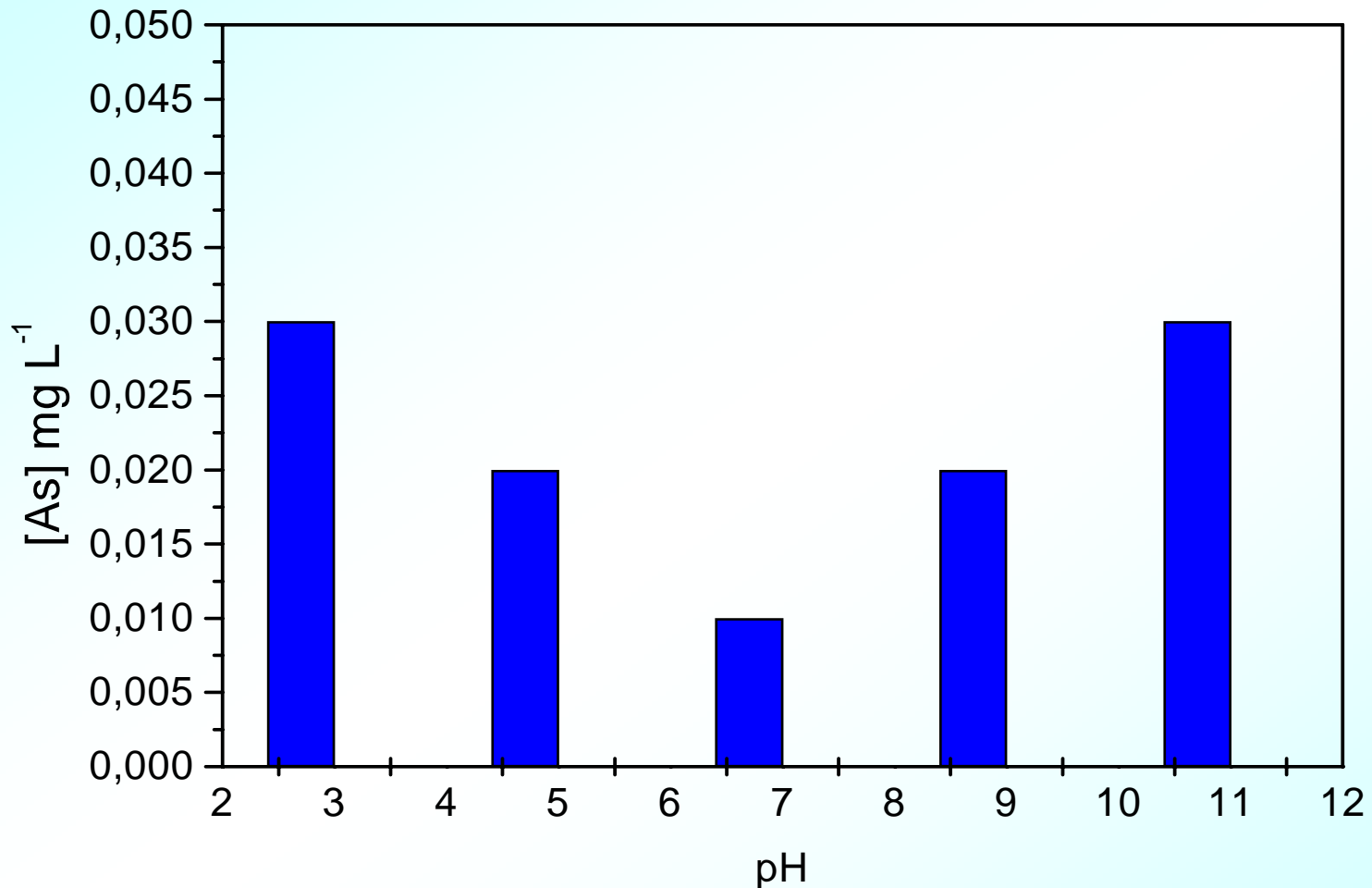
1 mg L⁻¹ As(III); t = 4 h; pH = 8,0; 100 μmol L⁻¹ citrato

Influência da concentração de citrato



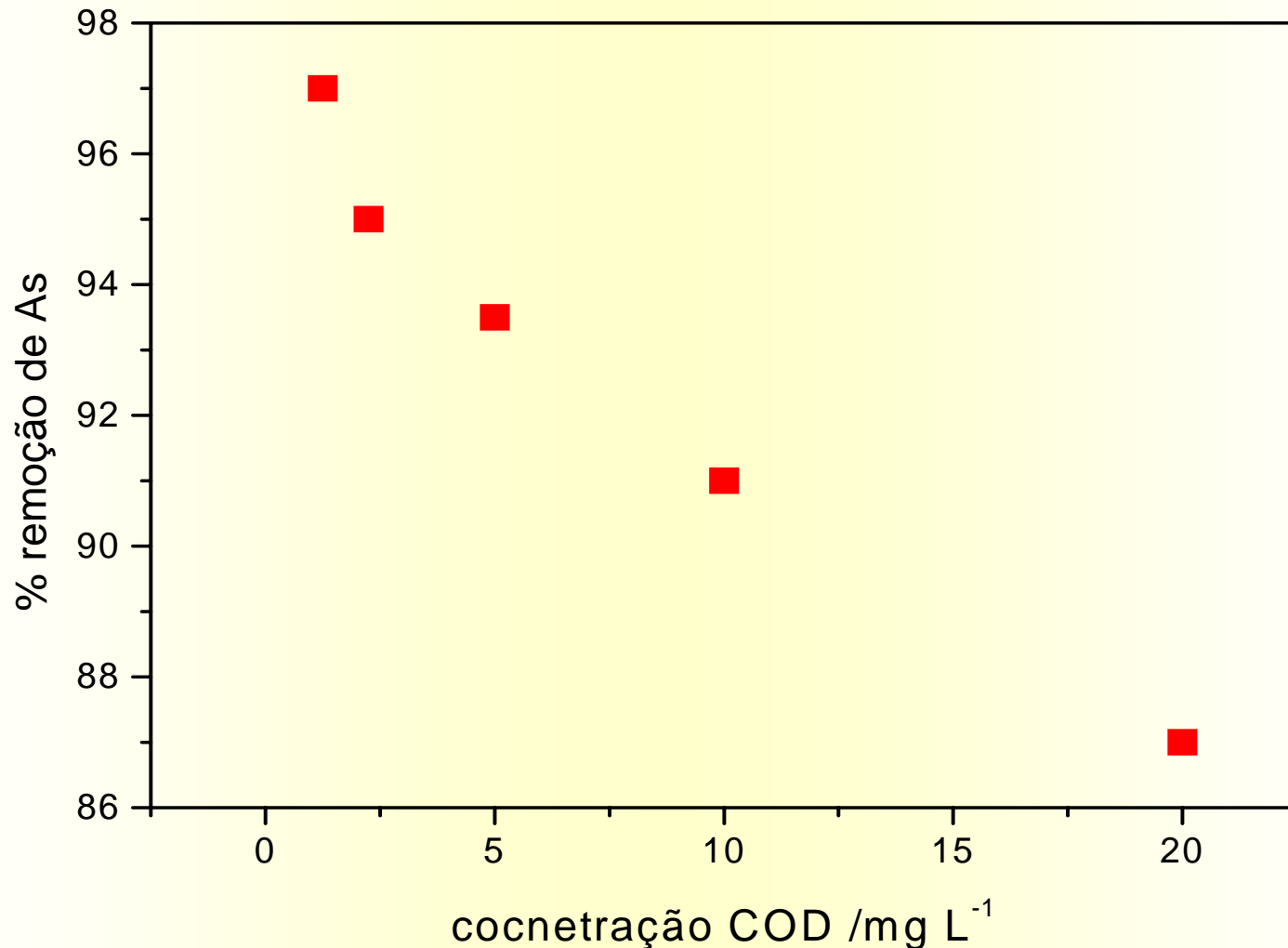
1 mg L⁻¹ As(III); t = 4 h; pH = 8,0; 5 mg L⁻¹ Fe(II)

Influência do pH



Conc As 1 mg L⁻¹ As(III); t = 4h; 170 μmol L⁻¹ Cit; 5 mg L⁻¹ Fe(II)

Influência da presença de matéria orgânica (expressa em Carbono Orgânico Dissolvido)



1 mg L⁻¹ As; t = 4h; 170 μmol L⁻¹ Cit; 5 mg L⁻¹ Fe(II).

Remoção de As por SORAS em águas naturais

Amostra	As_i μg L⁻¹ media ±s*	As_f μg L⁻¹ media ±s*	% Remoção
Mina A(lago)	1200±50	100	92 %
Mina A (parede)	1100±25	< 2	>99%
Mina B	149±4	< 2	>99%
Mina C	363±10	< 2	>99%
Bica A	48±2	< 2	>99%
Bica B	40±2	< 2	>99%
Rio	96±2	< 2	>99%

Fotocatálise Heterogênea

(FH)

Ativação de um semicondutor por luz
solar ou artificial

Dióxido de titânio - TiO_2

PARÂMETROS OTIMIZADOS

concentração de TiO_2

concentração de Fe(II)

pH adequado

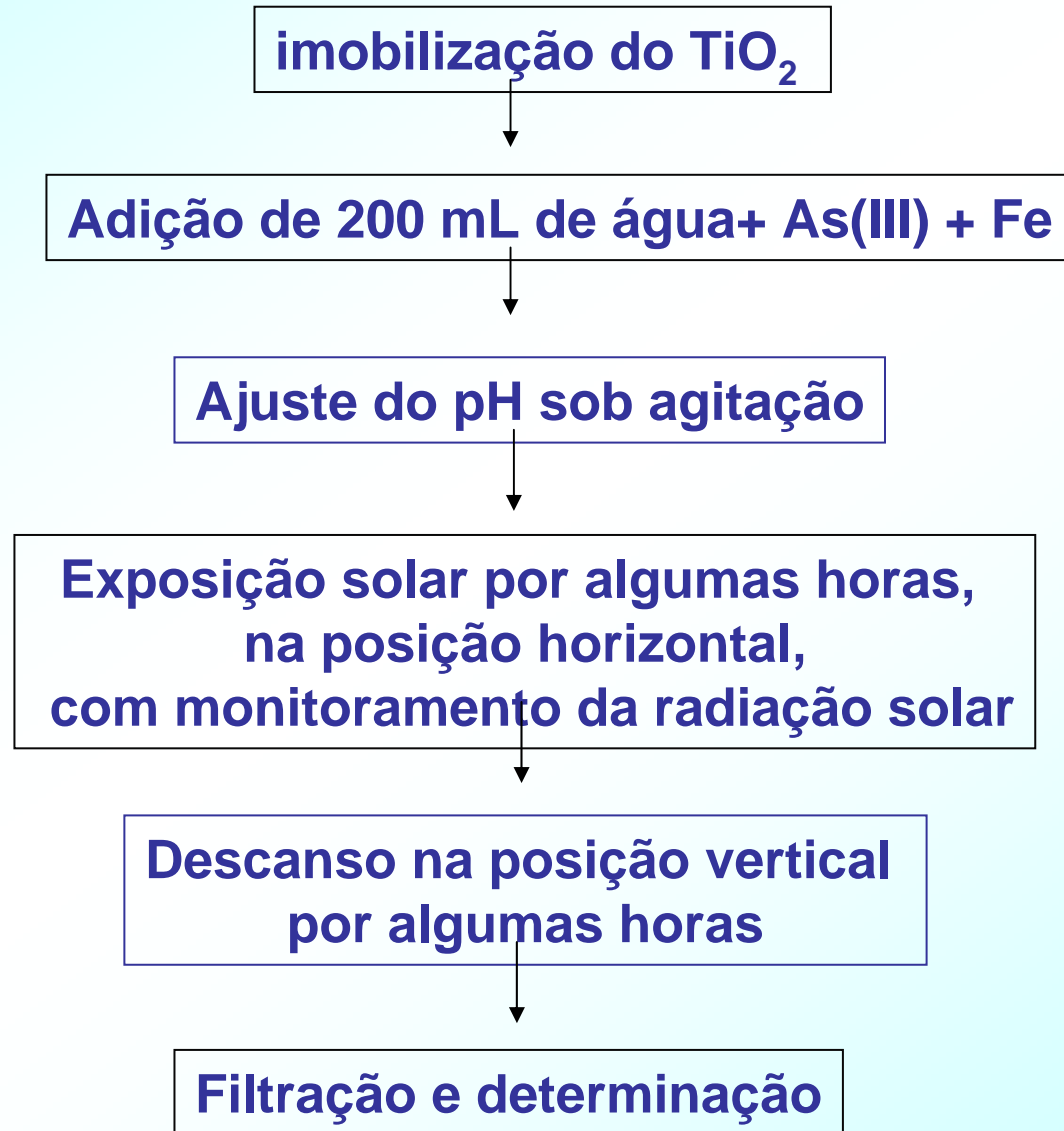
intensidade da radiação solar

Tempo de horas de exposição

Interferentes

Aplicação do processo

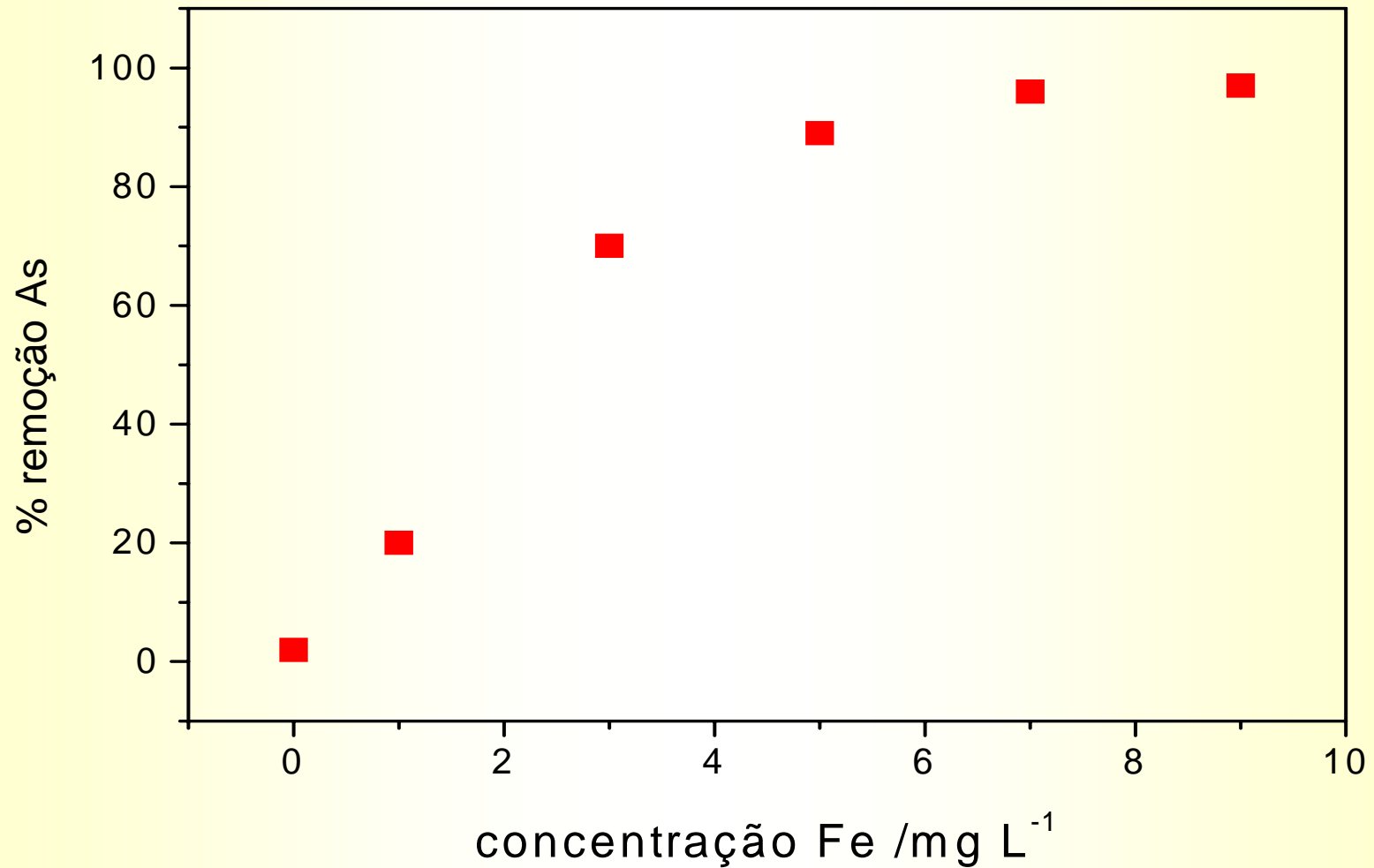
Fluxograma FH



Garrafas PET em exposição solar

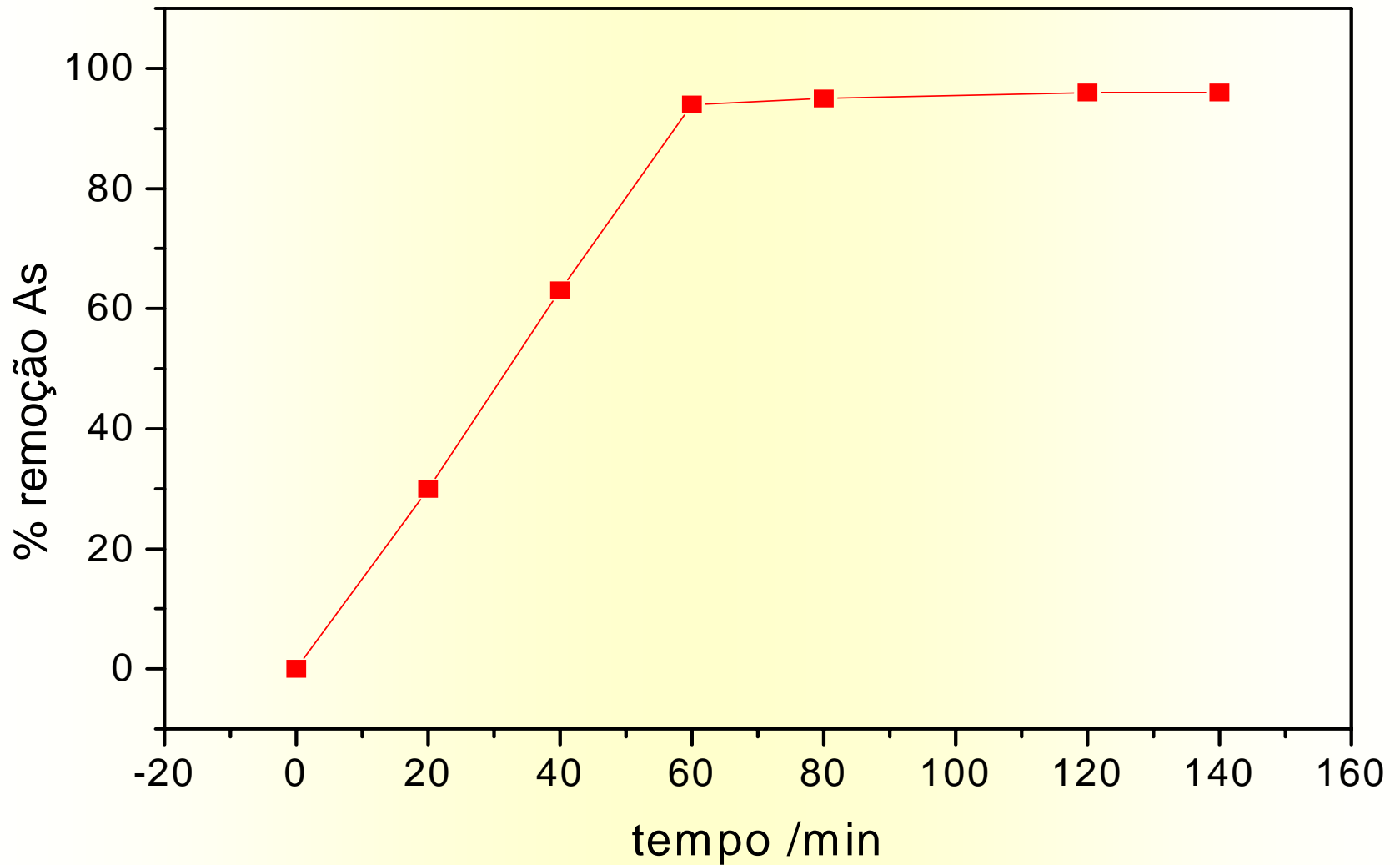


Influência da concentração de Ferro



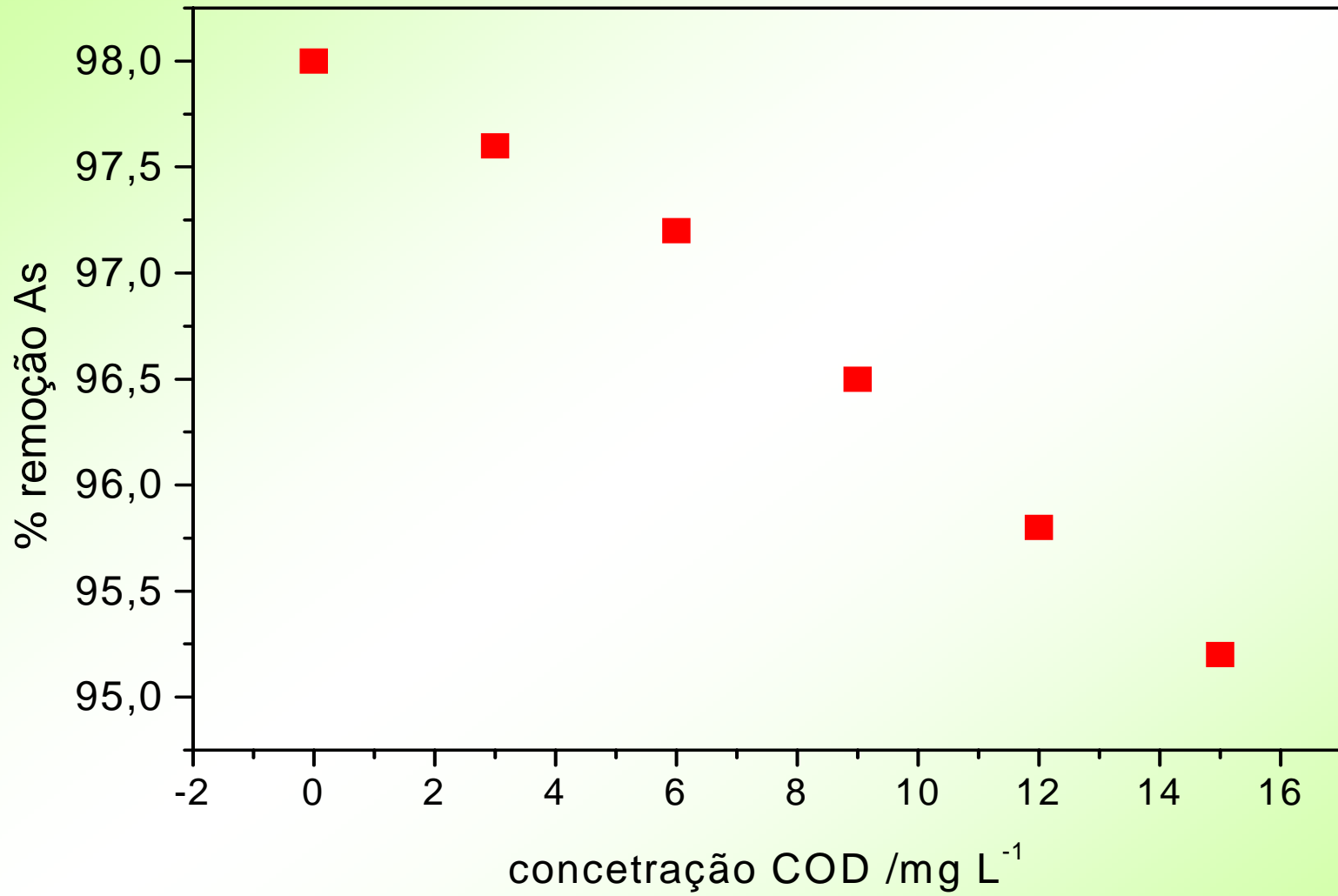
1 mg L^{-1} As(III); t= 4 h; pH 7,8

Influência do tempo de exposição



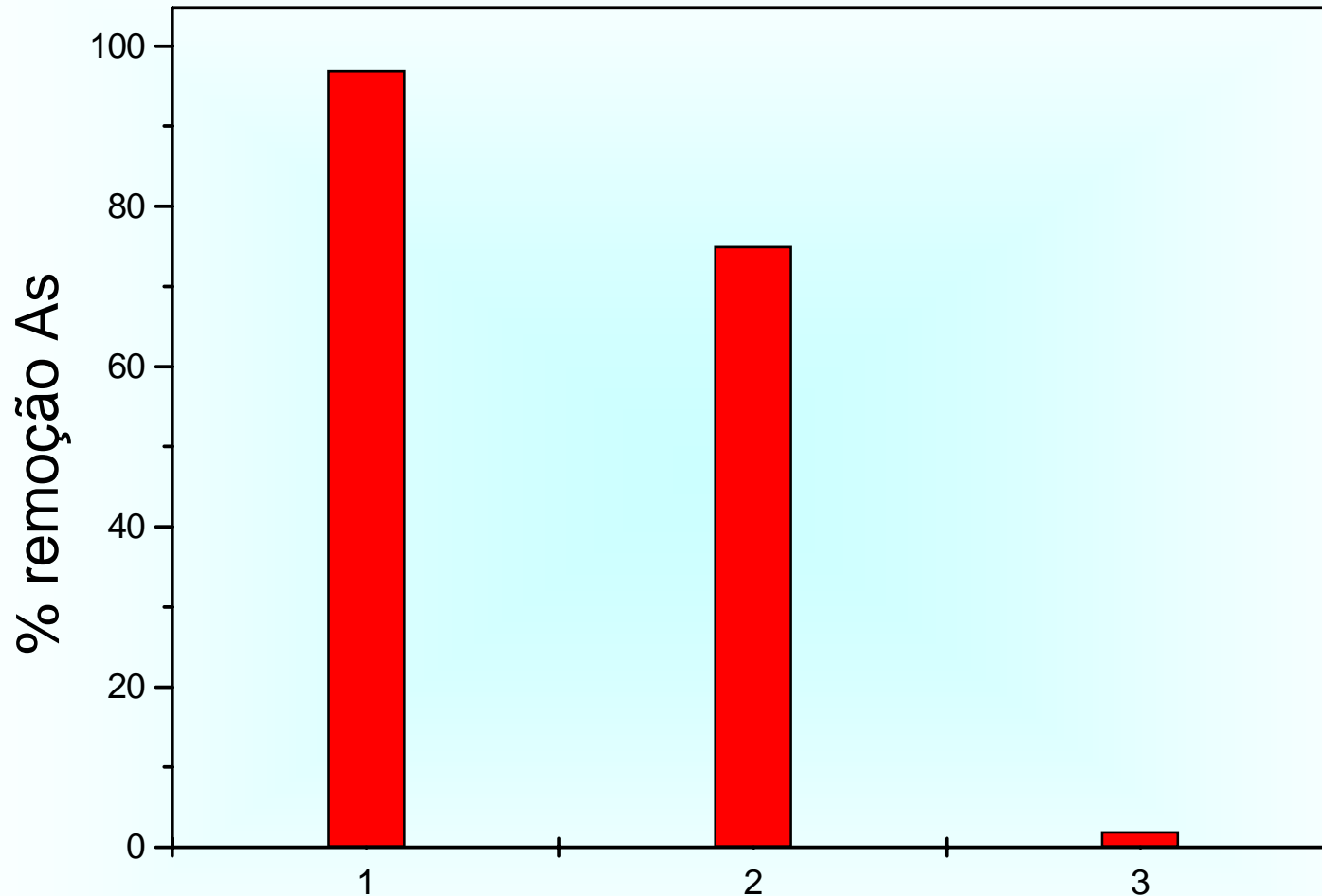
1 mg L⁻¹ As (III); 7 mg L⁻¹ Fe(II) ; pH 7,8

Influência da Matéria Orgânica



pH = 7,6; 7 mg L⁻¹ Fe(II); t = 2 h

Influência da radiação solar



1) valor inicial de As; 2) sem exposição solar ; 3) com exposição

Radiação solar média = 1,4 mW/cm²

Remoção de As por FH em águas naturais

Amostra	As_i (μg L⁻¹)	As_f (μg L⁻¹)	Remoção (%)
Mina A^a	1200	< 1	> 99
Mina A^a	1100	< 1	> 99
Mina B^b	149	< 1	> 99
Mina C^b	360	< 1	> 99
Bica A^c	48	< 1	> 99
Bica^c	40	< 1	> 99
Rio^b	96	< 1	> 99

pH natural ~ 7,0; Conc. Fe(II) ~ 7,0 mg/L e 2 horas luz solar (1,4 mW/cm²)

águas superficiais ⇒ 10 μg L⁻¹ (Portaria 357/CONAMA/05)

água potável ⇒ 10 μg L⁻¹ (Portaria 518/2004-MS)

COMPARAÇÃO ENTRE PROCESSOS

Amostra	As(V) 10/04 ($\mu\text{g/L}$)	SORAS	FH	As(V) 03/05 ($\mu\text{g/L}$)	SORAS	FH
Mina A	1200 \pm 50	92%	>99%	1800\pm70	98,5%	>99%
Mina B	268 \pm 3	>99%	>99%	200\pm5	>99%	>99%
Mina C	15 \pm 2	>99%	>99%	9\pm1	>99%	>99%
Mina D	149 \pm 4	>99%	>99%	270\pm8	>99%	>99%
Bica B	40 \pm 2	>99%	>99%	13\pm2	>99%	>99%
Bica C	48 \pm 2	>99%	>99%	68\pm3	>99%	>99%

Conclusões

Voltametria de Redissolução catódica

☺ Especificação de As(III) e As(V)

☺ Sensibilidade e seletividade:

$$LQ = 2 \mu\text{g L}^{-1}$$

faixa linear entre 2 e 80 $\mu\text{g L}^{-1}$ ($R = 0,999$)

RSD < 3 % (50,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ As)

☹ Adequado para as amostras estudadas: naturais

Conclusões

SORAS e FH

- ☺ **Tempo de exposição menor no processo FH em relação ao SORAS**
- ☺ **TiO₂ imobilizado pode baixar o custo aumenta eficiência do processo**
- ☺ **Remoção acima de 99% para todas as amostras**
- ☺ **Adequados para tratamento de águas**

Agradecimentos

Autora: **Maria do Socorro Silva Pereira**

Orientadora: **Profa. Dra. Anne Hélène Fostier**

Co-orientadora: **Profa. Dra. Susanne Rath**

Organização: ***SOLARSAFEWATER SYMPOSIUM***

Dr. Miguel Blesa

Proyecto OEA AE 141/2001

