

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
PosENQ – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química  
LABSIN – Laboratório de Simulação Numérica de Sistemas Químicos  
LABMASSA – Laboratório de Transferência de Massa

**LAB** MASSA  
SIN



LABORATÓRIO DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA  
LABORATÓRIO DE SIMULAÇÃO NUMÉRICA DE SISTEMAS QUÍMICOS

Julio Anchieta Scherer Filho

**FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA APLICADA NO  
TRATAMENTO DE ÁGUAS CONTAMINADAS COM ARSÊNIO**

Florianópolis  
2019



Julio Anchieta Scherer Filho

**FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA APLICADA NO  
TRATAMENTO DE ÁGUAS CONTAMINADAS COM ARSÊNIO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.  
Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza  
Coorientadores: Prof. Dr. Adriano da Silva e Dr<sup>a</sup>. Belisa Alcantara Marinho

Florianópolis  
2019

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Scherer Filho, Julio Anchieto

Fotocatálise Heterogênea Aplicada no Tratamento de Águas Contaminadas com Arsênio / Julio Anchieto Scherer Filho ; orientadora, Selene Maria Arruda Guelli Ulson de Souza ; coorientador, Adriano da Silva ; coorientadora, Belisa Alcantara Marinho. Florianópolis, SC, 2019.

187 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2019

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Fotocatálise heterogênea. 3. Dióxido de titânio – Tio<sub>2</sub>. 4. Funcionalização de suportes poliméricos. 5. Planejamento experimental. I. De Arruda Guelli Ulson de Souza, Selene Maria. II. Da Silva, Adriano. III. Alcantara Marinho, Belisa. IV. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. V. Título.

Julio Anchieta Scherer Filho

**Fotocatálise Heterogênea Aplicada no Tratamento de Águas  
Contaminadas com Arsênio**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestre, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Química.

Florianópolis, 28 de maio de 2019.

---

Prof<sup>a</sup>. Cíntia Soares, Dr<sup>a</sup>.  
Coordenadora do Curso

---

Prof<sup>a</sup>. Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza, Dr<sup>a</sup>.  
Orientadora  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof. Adriano Da Silva, Dr.  
Coorientador  
Universidade Federal de Santa  
Catarina

---

Belisa Alcantara Marinho, Dr<sup>a</sup>.  
Coorientadora  
Universidade Federal de Santa  
Catarina

**Banca Examinadora:**

---

Prof.<sup>a</sup> Cláudia Sayer, Dr<sup>a</sup>.  
Universidade Federal de Santa  
Catarina

---

Prof.<sup>a</sup> Sandra Regina Salvador  
Ferreira, Dr<sup>a</sup>.  
Universidade Federal de Santa  
Catarina



Este trabalho é dedicado com muito amor aos meus queridos pais e a minha irmã.





## AGRADECIMENTOS

Ao LABSIN/LABMASSA, que além de um ambiente de trabalho, é uma família, formando jovens referências na pesquisa científica do país, que deixam um pouco de seu conhecimento e levam amigos e aprendizados de valor para o resto de sua vida.

À minha orientadora, Professora Dr<sup>a</sup>. Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza, pela confiança, atenção, carinho e estímulo dedicados a mim ao longo desses anos, sendo uma referência por seus princípios profissionais e também como pessoa. Sem dúvida, devido a seus ensinamentos, aprendi e cresci muito como profissional.

À minha coorientadora, Dr<sup>a</sup>. Belisa Alcântara Marinho, pelo apoio, conhecimento e tempo dedicados ao desenvolvimento do trabalho, sendo, além de guia, uma amiga muito importante.

Ao meu coorientador, Professor Dr. Adriano da Silva, que sempre esteve pronto para me ajudar, com toda a sua sabedoria, paciência e interesse, pela confiança e credibilidade empregada.

Gostaria de agradecer especialmente ao Professor Dr. Sergio Yesid Gómez González, pelas ideias, sabedoria, tempo e orientação, e que além de mestre, forneceu também parte do material para a realização da pesquisa, além de acompanhar o processo de adaptação do mesmo ao reator utilizado.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo apoio financeiro que viabilizou o desenvolvimento e a operacionalização do estudo.

À UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina e ao PosENQ - Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, pelo suporte físico e acadêmico fornecidos para a realização deste trabalho.

Aos meus pais, Julio Anchieto Scherer e Delce Maria Klock Scherer, por tudo o que fizeram e ainda fazem por mim. Obrigado por me ensinarem a caminhar e assim poder seguir meus próprios passos, pela educação que me deram e por sempre estarem ao meu lado, tanto nas alegrias como nos momentos difíceis. Posso ter o nariz de um, ou os olhos do outro, mas meu caráter, meus valores e minha felicidade devo aos dois igualmente. Amo muito vocês.

À minha irmã, Anabeli Klock Scherer, que é o melhor presente que a vida me deu. Deus me deu a dádiva de ter em uma mesma pessoa a minha irmã e minha melhor amiga. Sangue do meu sangue, acredito realmente que as nossas almas são velhas conhecidas de outras vidas e que já vivenciaram muitas experiências juntas.



“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê.”  
(Arthur Schopenhauer)”.



## RESUMO

A contaminação de águas devido à presença de arsênio é relatada em diversas partes do mundo e ocorre sobretudo devido a combinações de processos naturais, como reações de intemperismo, emissões vulcânicas e atividade biológica. Entretanto, as atividades antrópicas, através da utilização de pesticidas, herbicidas e, especialmente, mineração, também são fontes representativas. Os principais efeitos prejudiciais do arsênio ao meio ambiente e à saúde humana dependem de sua forma e estado de oxidação, sendo o As(III) inorgânico cerca de 70 vezes mais tóxico do que o As(V). Além disso, o As(III) é mais difícil de ser removido da água por processos de precipitação ou adsorção, geralmente necessitando da oxidação prévia à As(V). Dos processos oxidativos utilizados para a oxidação de As(III) para As(V), a fotocatalise heterogênea utilizando  $\text{TiO}_2$  como catalisador, destaca-se frente aos demais pela facilidade de operação, utilização de fótons ao invés de produtos químicos e pela diminuição de subprodutos gerados com a reação de oxidação. Porém, uma das principais desvantagens desse método, quando o fotocatalisador é utilizado em suspensão, é o uso de quantidades massivas de nanopartículas dispersas que são difíceis de recuperar após o tratamento da água e potencialmente nocivas para os humanos devido ao seu tamanho muito pequeno. Portanto, a estabilização das nanopartículas em um suporte inerte adequado é uma boa estratégia para superar tais limitações. No presente trabalho, foi desenvolvida uma nova e simples metodologia para a imobilização de  $\text{TiO}_2$  em estruturas poliméricas inertes altamente porosas aplicando-se o método de planejamento de experimentos do tipo Taguchi com arranjo ortogonal L9 para serem utilizadas em processos fotocatalíticos heterogêneos aplicados à oxidação de arsênio trivalente (em solução aquosa) a arsênio pentavalente. Visando superar as limitações de transferência de massa e fótons, diferentes tipos de materiais poliméricos baratos e fáceis de se obter foram testados como suporte, como monólitos de acetato de celulose, fibra sintética abrasiva verde, esponja de poliuretano comercial azul aplicada na limpeza doméstica e espuma de poliuretano automotiva cinza, que foi a que apresentou maior afinidade com o fotocatalisador. Com o melhor material escolhido, o efeito das condições de imobilização, como a concentração de  $\text{TiO}_2$  na solução de imobilização, o uso de aditivos (Triton X, Glutaraldeído e Ácido Cítrico) e a influência da sonicação acústica aplicada à dispersão das nanopartículas foram avaliados. O método de Taguchi mostrou que as melhores condições de imobilização no processo de revestimento devem ser 5% de  $\text{TiO}_2$  (m/m), 3% de Triton X (m/m),

sem o uso de cavitação acústica e aplicação de tratamento térmico a 220 °C, que está no intervalo de transição vítrea da espuma de acabamentos de automóveis cinza. As reações de oxidação foram conduzidas em um fotoreator tubular UVA de fácil manuseio. As condições ótimas de operação foram determinadas por reações com o fotocatalisador em suspensão, variando sua concentração e posteriormente o pH. Em seguida, com o pH ideal determinado em 8, temperatura média de 20 °C e o fotoreator tubular UVA preenchido com a estrutura imobilizada com TiO<sub>2</sub> através do método desenvolvido, foi possível observar a oxidação total de As(III) (abaixo do limite de detecção analítico) em 240 min, com 97,2% de As(V) presente em solução no final da reação e 3,8% de As<sub>Total</sub> adsorvido no catalisador. O suporte preparado sob condições ótimas foi utilizado em 5 ciclos consecutivos, cada ciclo com novas soluções de As(III), com completa oxidação do poluente e lixiviação insignificante do TiO<sub>2</sub> imobilizado.

**Palavras-chave:** Fotocatálise heterogênea. Arsênio. Dióxido de titânio. Funcionalização de suportes inertes. Planejamento experimental.

## ABSTRACT

Contamination of natural waters due to the presence of arsenic is reported in several parts of the world, and occurs mainly due to natural processes combinations, such as weathering reactions, volcanic emissions and biological activity. However, anthropic activities, using pesticides, herbicides and, especially, mining, are also representative sources. The arsenic major detrimental effects depend on its form and oxidation state, being the inorganic As(III) approximately 70 times more toxic than As(V). In addition, the As(III) is more difficult to remove from the water, usually requiring a previous oxidation to As(V) for an efficient removal. Of the oxidative processes used for the oxidation of As(III) to As(V), the heterogeneous photocatalysis using TiO<sub>2</sub> as a catalyst, stands out in front of the others due to the ease of operation, the use of photons instead of chemical products and the reduction of by-products generated with the oxidation reaction. The major drawback of TiO<sub>2</sub> based advanced oxidation processes is the use of massive amounts of dispersed nanoparticles that are hard to recover after the water treatment and potentially harmful for humans due to their very small size. Therefore, the stabilization of the nanoparticles in an adequate inert support is a good strategy to overcome such limitations. In the present work, a simple novel methodology for the immobilization of TiO<sub>2</sub> in inert highly porous polymeric structures was developed using Taguchi experimental design method with L9 orthogonal array to be used in heterogeneous photocatalytic processes applied to the oxidation of trivalent arsenic (in aqueous solution) to pentavalent arsenic. Aiming to overcome mass and photon transfer limitations, different types of cheap and easy to obtain polymeric materials were tested as support, such as cellulose acetate monoliths, green abrasive synthetic fiber, blue commercial polyurethane sponge applied in domestic cleaning and gray automotive polyurethane foam, which was the one that presented more affinity with the photocatalyst. With the best material chosen, the effect of the immobilization conditions such as the TiO<sub>2</sub> concentration in the coating solution, the use of agents (Triton X, glutaraldehyde and citric acid), and the influence of acoustic sonication applied to the dispersion of the nanoparticles were evaluated. The Taguchi method showed that the best immobilization conditions in the coating procedure should be a 5% TiO<sub>2</sub> (w/w) concentration, 3% of Triton X (w/w) without the use of acoustic cavitation and application of a 220 °C heat treatment, which is in the glass transition range of the gray foam. The oxidation reactions were conducted in an easy to handle UVA tubular photoreactor. The optimum operating

conditions were determined by reactions with the photocatalyst in slurry, varying its concentration and then the pH. Following, with the ideal pH determined at 8, medium temperature of 20°C and the UVA tubular photoreactor packed with the developed TiO<sub>2</sub> coated structure, it was possible to observe the As(III) total oxidation (below the analytical detection limit) in 240 min, with 97.2% of As(V) present in solution at the end of the reaction and 3.8% of As<sub>Total</sub> adsorbed in the catalyst. The support prepared under optimum conditions was used in 5 consecutive cycles, each cycle with new solutions of As(III), with complete oxidation of the pollutant and insignificant leaching of the immobilized TiO<sub>2</sub>.

**Keywords:** Heterogeneous photocatalysis. Arsenic. Titanium dioxide. TiO<sub>2</sub>. Functionalization of inert substrates. Experimental design.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Concentração de arsênio em águas superficiais e subterrâneas contaminadas em diferentes países.....	39
Figura 2 – Estruturas químicas de alguns compostos contendo arsênio.....	42
Figura 3 – Diagrama de especiação do arsênio em função do pH – E° no sistema As-O <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O a 25 °C e 1 bar..	43
Figura 4 – Técnicas para a remediação de águas contaminadas com arsênio.....	48
Figura 5 – Mecanismo geral para a fotoativação do semicondutor TiO <sub>2</sub> e oxidação fotocatalítica do As(III).....	56
Figura 6 – Fluxograma da metodologia de Taguchi.....	74
Figura 7 – Esquema representativo da influência dos fatores controláveis e de ruído no resultado de um ensaio para obtenção de um produto.....	76
Figura 8 – Esquema do procedimento experimental utilizado....	86
Figura 9 – Foto do sistema fotocatalítico com reator tubular....	89
Figura 10 – Reator tubular associado com um tubo cilíndrico de quartzo.....	89
Figura 11 – Representação esquemática do sistema fotocatalítico com reator tubular.....	90
Figura 12 – Entrada (a) e saída (b) do reator tubular construídas com teflon.....	90
Figura 13 – Foto (a) e representação esquemática (b) do reator de batelada com iluminação externa.....	91
Figura 14 – Materiais utilizados como suporte; (a) MAC – Monólitos de acetato de celulose (Wacotech GmbH & Co. KG - Alemanha); (b) FS – Fibra sintética (parte verde) da esponja comercial de poliuretano da linha Scotch Brite (3M) EUA; (c) EPU - Esponja comercial de poliuretano (Bettanin); (d) FPU – Esponja de poliuretano utilizada em acabamento de automóveis (FoamPartner GmbH - Suíça)..	92
Figura 15 – Sistema de imobilização montado (a) e monólito impregnado com o filme de catalisador (b).....	98

Figura 16 – Reator fotocatalítico preenchido com as estruturas MAC..	99
Figura 17 – Espumas de FPU imersas em suspensões contendo 2% de TiO <sub>2</sub> (m/m) e 2% de aditivo (m/m); (a) TX, (b) GL, (c) AC e (d) ALG..	101
Figura 18 – Reator tubular preenchido com a estrutura PU..	102
Figura 19 – Diagrama de especiação de As(III) para a concentração inicial de 0,27 mM..	109
Figura 20 – Curva do potencial zeta para o catalisador TiO <sub>2</sub> -P25 Degussa com pHpcz em 6,4 aproximadamente..	110
Figura 21 – Influência da concentração de TiO <sub>2</sub> em suspensão na reação de oxidação As(III) ([As(III)] = 0,27 mM) em um sistema com lâmpada UVA em pH 5 e 20 °C; [TiO <sub>2</sub> ] = (■) 0,83 mM (67 mg L <sup>-1</sup> ), (●) 1,50 mM (120 mg L <sup>-1</sup> ), (▼) 3,13 mM (250 mg L <sup>-1</sup> ), (◄) 6,26 mM (500 mg L <sup>-1</sup> ), (►) 12,50 mM (1.000 mg L <sup>-1</sup> ), (◆) 25,00 mM (2.000 mg L <sup>-1</sup> ); e comparação com um sistema com TiO <sub>2</sub> suportado em acetado de celulose; [TiO <sub>2</sub> ] = (▲) 1,50 mM (120 mg L <sup>-1</sup> )..	110
Figura 22 – Influência da concentração de TiO <sub>2</sub> em suspensão na reação de formação de As(V) com concentração inicial de As(III) = 0,27 mM em um sistema com lâmpada UVA em pH 5 e 20 °C; [TiO <sub>2</sub> ] = (■) 0,83 mM (67 mg L <sup>-1</sup> ), (●) 1,50 mM (120 mg L <sup>-1</sup> ), (▼) 3,13 mM (250 mg L <sup>-1</sup> ), (◄) 6,26 mM (500 mg L <sup>-1</sup> ), (►) 12,50 mM (1.000 mg L <sup>-1</sup> ), (◆) 25,00 mM (2.000 mg L <sup>-1</sup> ); e comparação com um sistema com TiO <sub>2</sub> suportado em acetado de celulose; [TiO <sub>2</sub> ] (▲) 1,50 mM (120 mg L <sup>-1</sup> )..	113
Figura 23 – Diagrama de especiação de As(V) para a concentração inicial de 0,27 mM..	114
Figura 24 – Influência da variação de pH na reação de oxidação As(III) ([As(III)] = 0,27 mM) em um sistema de lâmpada UVA com [TiO <sub>2</sub> ] = 1,50 mM (120 mg L <sup>-1</sup> ) e 20 °C; [pH] = (■) 3; (●) 5; (▲) 8..	115
Figura 25 – Influência da variação de pH na reação de formação de As(V) com concentração inicial de As(III) = 0,27 mM em um sistema de lâmpada UVA com [TiO <sub>2</sub> ] = 1,50 mM (120 mg L <sup>-1</sup> ) e 20 °C; [pH] = (■) 3; (●) 5; (▲) 8..	116
Figura 26 – Massa de TiO <sub>2</sub> aderida à superfície dos suporte analisados, antes (■) e após a lavagem (■)..	118
Figura 27 – Efeitos do tratamento térmico a 150 °C e 10 min nos suportes estudados; massa de TiO <sub>2</sub> aderida à superfície (■); massa perdida após tratamento térmico (■)..	119
Figura 28 – Análise termogravimétrica (TGA) dos (a) MAC (■); (b) FS (■); (c) EPU (■); (d) FPU (■)..	119

Figura 29 – Calorimetria diferencial de varredura (DSC) dos (a) MAC (■); (b) FS (■); (c) EPU (■); (d) FPU (■).....	121
Figura 30 – Massa de TiO <sub>2</sub> aderida à superfície do suporte antes (■) e após a lavagem (■), para cada tipo de aditivo estudado após tratamento térmico a 50 °C e 1 h; Triton X (TX); Glutaraldeído (GL); Ácido Cítrico (AC) e Alginato (ALG)..	126
Figura 31 – Efeitos dos tratamentos térmicos para o Triton X (TX); (■) massa de TiO <sub>2</sub> aderida à superfície do suporte após a impregnação uma suspensão contendo 2% de TiO <sub>2</sub> (m/m) e 2% de aditivo (m/m); (■) massa de TiO <sub>2</sub> lixiviada após sonicação em água ultrapura a 50 kHz durante 10 min.....	127
Figura 32 – Efeitos dos tratamentos térmicos para o Glutaraldeído (GL); (■) massa de TiO <sub>2</sub> aderida à superfície do suporte após a impregnação uma suspensão contendo 2% de TiO <sub>2</sub> (m/m) e 2% de aditivo (m/m); (■) massa de TiO <sub>2</sub> lixiviada após sonicação em água ultrapura a 50 kHz durante 10 min.....	128
Figura 33 – Efeitos dos tratamentos térmicos para o Ácido Cítrico (AC); (■) massa de TiO <sub>2</sub> aderida à superfície do suporte após a impregnação uma suspensão contendo 2 % de TiO <sub>2</sub> (m/m) e 2 % de aditivo (m/m); (■) massa de TiO <sub>2</sub> lixiviada após sonicação em água ultrapura a 50 kHz durante 10 min.....	129
Figura 34 – Efeitos dos tratamentos térmicos para o Alginato de Sódio (ALG); (■) massa de TiO <sub>2</sub> aderida à superfície do suporte após a impregnação uma suspensão contendo 2 % de TiO <sub>2</sub> (m/m) e 2 % de aditivo (m/m); (■) massa de TiO <sub>2</sub> lixiviada após sonicação em água ultrapura a 50 kHz durante 10 min.....	130
Figura 35 – Maximização da média para o Fator A (ANOM); (●) concentração inicial de TiO <sub>2</sub> ; (●) aditivo; (●) concentração de aditivo, (●) ponteira; ( - ) média = 41,03; (---) ± 2 x 0,1626 (erro padrão)..	134
Figura 36 – Média Sinal/Ruído para os níveis dos fatores para a característica quanto maior melhor ( <i>the higher the better</i> ); (●) concentração inicial de TiO <sub>2</sub> ; (●) aditivo; (●) concentração de aditivo; (●) ponteira; ( - ) média = 32,25; (---) ± 2 x 0,0360 (erro padrão)..	137
Figura 37 – Imagens das espumas impregnadas; (a) amostra Y; (b) amostra A; (c) amostra B; (d) amostra S; (e) amostra A <sub>6</sub> .....	140
Figura 38 – Reação geral da obtenção de poliuretano genérico (a) e ligação uretânica (b)..	142
Figura 39 – Espectros de infravermelho da espuma pura (■) e da espuma com TiO <sub>2</sub> impregnado (■) na região de 500 a 4000 cm <sup>-1</sup> .....	143

Figura 40 – Imagens MEV avaliadas com magnificação de 35 vezes; (a) amostra Y; (b) amostra A; (c) amostra B; (d) amostra S; (e) amostra A <sub>6</sub> .....	144
Figura 41 – Imagens MEV avaliadas com magnificação de 500 vezes; (a) amostra Y; (b) amostra A; (c) amostra B; (d) amostra S; (e) amostra A <sub>6</sub> .....	145
Figura 42 – Imagens MEV avaliadas com magnificação de 5000 vezes; (a) amostra Y; (b) amostra A; (c) amostra B; (d) amostra S; (e) amostra A <sub>6</sub> .....	146
Figura 43 – Espectros EDS dos suportes preparados sob diferentes condições com amplificação de 500x e tensão de aceleração de 10 kV; (a) amostra Y; (b) amostra A; (c) amostra B; (d) amostra S; (e) amostra A <sub>6</sub> .....	148
Figura 44 – Influência do método de impregnação de TiO <sub>2</sub> em FPU na reação de oxidação As(III) ([As(III)] = 20 mg/L) em um sistema de lâmpada UVA em pH 8 e 20 °C; espuma A = (■) 2,45 mM (196 mg L <sup>-1</sup> ), espuma B = (▲) 2,34 mM (187 mg L <sup>-1</sup> ) e espuma S = (●) 0,82 mM (66 mg L <sup>-1</sup> )..	149
Figura 45 – Influência do método de impregnação de TiO <sub>2</sub> em FPU na reação de formação de As(V); ([As(III)] = 20 mg/L) com concentração inicial de As(III) = 0,27 mM em um sistema com lâmpada UVA em pH 8 e 20 °C; espuma A = (■) 2,45 mM (196 mg L <sup>-1</sup> ), espuma B = (▲) 2,34 mM (187 mg L <sup>-1</sup> ) e espuma S = (●) 0,82 mM (66 mg L <sup>-1</sup> ).....	151
Figura 46 – Reação de oxidação de As(III) utilizando o suporte B ([As(III)] = 0,27 mM) em um sistema com lâmpada UVA em pH 8 e 20 °C.....	152
Figura 47 – Reação de oxidação de As(III) utilizando o suporte A ([As(III)] = 0,27 mM) em um sistema com lâmpada UVA em pH 8 e 20 °C.....	152
Figura 48 – Desempenho de reúso da espuma A impregnada com TiO <sub>2</sub> na reação de oxidação As(III) ([As(III)] = 0,27 mM) em um sistema de lâmpada UVA em pH 8 e 20 °C; 1º ciclo = (■) 2,45 mM (195 mg L <sup>-1</sup> ), 2º ciclo = (▽) 2,43 mM (194 mg L <sup>-1</sup> ), 3º ciclo = (⊖) 2,41 mM (192 mg L <sup>-1</sup> ), 4º ciclo = (□) 2,39 mM (191 mg L <sup>-1</sup> ), 5º ciclo = (☆) 2,38 mM (190 mg L <sup>-1</sup> ) e 6º ciclo = (✱) 2,36 mM (188 mg L <sup>-1</sup> )..	153
Figura 49 – Desempenho de reúso da espuma A impregnada com TiO <sub>2</sub> na reação de formação de As(V); ([As(III)] = 0,27 mM) em um sistema de lâmpada UVA em pH 8 e 20 °C; 1º ciclo = (■) 2,45 mM (195 mg L <sup>-1</sup> ), 2º ciclo = (▽) 2,43 mM (194 mg L <sup>-1</sup> ), 3º ciclo = (⊖) 2,41 mM (192 mg L <sup>-1</sup> ), 4º ciclo = (□) 2,39 mM (191 mg L <sup>-1</sup> ), 5º ciclo = (☆) 2,38 mM (190 mg L <sup>-1</sup> ) e 6º ciclo = (✱) 2,36 mM (188 mg L <sup>-1</sup> ).....	154

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades físico-químicas de alguns compostos sólidos de arsênio.....	38
Tabela 2 – Propriedades físico-químicas de alguns compostos sólidos de arsênio.....	45
Tabela 3 – Potencial de oxidação eletroquímica para diversos oxidantes.....	53
Tabela 4 – Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados.....	53
Tabela 5 – Estudos sobre a oxidação de As(III) por fotocatalise heterogênea com diferentes fotocatalisadores em suspensão.....	56
Tabela 6 – Estudos de fotocatalise heterogênea utilizando filmes de TiO <sub>2</sub> impregnados em suportes inertes.....	63
Tabela 7 – Descrição dos reagentes utilizados.....	87
Tabela 8 – Aditivos utilizados na suspensão de impregnação e a maneira que promovem a adesão do catalisador na superfície do suporte.....	100
Tabela 9 – Fatores e níveis utilizados no arranjo ortogonal L9 do método de Taguchi.....	103
Tabela 10 – Matriz ortogonal de Taguchi L9.....	104
Tabela 11 – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem juntamente com o correspondente coeficiente de determinação (R <sup>2</sup> ) para a oxidação de 0,27 mM de As(III) em pH 5 e 20 °C com variação da massa de catalisador.....	111
Tabela 12 – Características dos monólitos de acetato de celulose, antes e após a reação de oxidação de As(III).....	112
Tabela 13 – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem juntamente com o correspondente coeficiente de determinação (R <sup>2</sup> ) para a oxidação de 0,27 mM de As(III) com [TiO <sub>2</sub> ] = 1,50 mM (120 mg L <sup>-1</sup> ) e 20 °C com variação de pH.....	115
Tabela 14 – Resultados dos ensaios de actinometria para cada material estudado.....	123
Tabela 15 – Temperatura de secagem e tempo de residência de amostras de FPU impregnadas com uma suspensão contendo 2% de TiO <sub>2</sub> (m/m) e 2% de aditivo (m/m).....	126
Tabela 16 – Resultados em duplicata das variáveis de saída dos experimentos realizados.....	131
Tabela 17 – Normalização dos resultados em duplicata das variáveis de saída.....	132

Tabela 18 – Média do Fator A para cada nível fatorial em particular.....	133
Tabela 19 – Análise ANOVA para a maximização da média do Fator A; (SQ) soma dos quadrados; (gl) graus de liberdade; (SMQ) soma da média dos quadrados; (F) valor F ; (Efeito) % de contribuição.. ...	135
Tabela 20 – Médias da razão S/R para a característica quanto maior melhor ( <i>the higher the better</i> ).....	136
Tabela 21 – Análise ANOVA para a característica S/R quanto maior melhor ( <i>the higher the better</i> ); (SQ) soma dos quadrados; (gl) graus de liberdade; (SMQ) soma da média dos quadrados; (F) valor F ; (Efeito) % de contribuição.. .....	137
Tabela 22 – Resultados do experimento com configuração ótima dos níveis das variáveis de entrada juntamente com a média do Fator A ótima prevista pelo 1º método e a razão S/R ótima esperada pelo último método.. .....	138
Tabela 23 – Características das amostras preparadas para uso no reator tubular.....	141
Tabela 24 – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem juntamente com o correspondente coeficiente de determinação ( $R^2$ ) para a oxidação de 0,27 mM de As(III) em pH 8 e 20 °C com utilizando-se FPU impregnado com $TiO_2$ através de diferentes métodos.. .....	150
Tabela 25 – Características do suporte A em cada reação de reúso, constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem juntamente com o correspondente coeficiente de determinação ( $R^2$ ) para a oxidação de 0,27 mM de As(III) em pH 8 e 20 °C.....	154

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AC – Ácido Cítrico  
ALG – Alginato de Sódio  
As – Arsênio  
As(III) – Arsenito  
As(V) – Arsenato  
As<sup>0</sup> – Arsênio elementar  
As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Trióxido de arsênio  
As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - Pentóxido arsênico  
As<sup>-3</sup> – Arsina  
AsS – Realgar  
As<sub>Total</sub> – Todas as espécies de arsênio presentes  
ATSDR – Agência para Substâncias Tóxicas e Registros de Doenças do Departamento de Saúde dos Estados Unidos  
BC – Banda de condução  
BV – Banda de valência  
CPC – Coletor parabólico composto  
dB – Decibéis  
DSC – Calorimetria diferencial de varredura  
EDS – Análise de raios-X  
EPU – Esponja comercial de poliuretano (Bettanin)  
FPU – Esponja de poliuretano utilizada em acabamento de automóveis (FoamPartner GmbH - Suíça).  
FS – Fibra sintética (Scotch Brite 3M EUA)  
FTIR – Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier  
GL – Glutaraldeído  
Gox – Glicose oxidase  
H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub> – As(III)  
HAsO<sub>3</sub><sup>-</sup> – As(IV)  
H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup> – As(V)  
IARC – Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer  
MAC – Monólitos de acetato de celulose (Wacotech GmbH & Co. KG - Alemanha)  
MEV – Microscopia eletrônica de varredura  
M.M. – Massa molar  
OMS – Organização Mundial de Saúde  
PET – Politereftalato de etileno  
pHpcz – pH de ponto de carga zero  
POA – Processos Oxidativos Avançados

PU – Poliuretano  
S/R – Sinal/Ruído  
t – Tonelada  
TGA – Análise termogravimétrica  
 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$  – Sulfato de titânio(IV)  
 $\text{TiO}_2$  – Dióxido de titânio  
TX – Triton X  
UPF – Fator de proteção de tecidos de poliéster  
UV – Ultravioleta  
UVA – Ultravioleta A  
UVC – Ultravioleta C  
Vis – Visível



## LISTA DE SÍMBOLOS

- $\lambda$  – Comprimento de onda (nm)  
 $\sigma^2$  – Variância  
 $A_i$  – Fator A  
C – Concentração (mM)  
 $C_i$  – Concentração de As(V) formada após reação  
 $C_{Ri}$  – Concentração de As(V) formada após reuso  
 $m_{TiO_2i}$  – Massa de  $TiO_2$  aderida ao suporte após a reação de oxidação  
 $m_{TiO_2Fi}$  – Massa de  $TiO_2$  aderida ao suporte após o reuso  
 $d_{ch}^2$  – Largura de furo dos monólitos de acetato de celulose  
 $E^\circ$  – Potencial redox (V)  
 $e_{bc}^-$  – Elétron da banda de condução  
 $e_{w, ch}$  – Espessura de parede do canal monolítico  
eV – Elétron-volt  
 $g_i$  – % de As(III) oxidada após reação  
 $H^+$  – Cátion hidrogênio  
 $h_{bv}^+$  – Lacuna da banda de valência  
 $h\nu$  – Radiação incidente  
 $HO_2^\bullet$  – Radical hidroperoxila  
 $j_i$  – % de  $TiO_2$  impregnada após reuso  
k – Constante cinética ( $min^{-1}$ )  
 $k_i$  – % de As(III) oxidada após reuso  
 $L_{MAC}$  – Comprimento dos monólitos de acetato de celulose  
 $m_{mi}$  – Massa de  $TiO_2$  impregnada (mg)  
n – Número de observações  
 $O_2^{\bullet-}$  – Radical superóxido  
 $OH^-$  – Hidróxido  
 $OH^\bullet$  – Radical hidroxila  
 $R^2$  – Coeficiente de determinação  
V – Volume (L)  
 $x_i$  – % de massa de  $TiO_2$  impregnada  
 $z_i$  – % de  $TiO_2$  impregnada após a reação  
 $y_i$  – Dados observados  
 $\bar{y}$  – Média dos dados observados



## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	31
1.1	OBJETIVOS .....	34
<b>1.1.1</b>	<b>Objetivo geral .....</b>	<b>34</b>
<b>1.1.2</b>	<b>Objetivos específicos .....</b>	<b>34</b>
2	REVISÃO DA LITERATURA .....	37
2.1	O ARSÊNIO .....	37
<b>2.1.1</b>	<b>Distribuição do arsênio em águas naturais e impactos ambientais .....</b>	<b>39</b>
<b>2.1.2</b>	<b>Especiação química do arsênio .....</b>	<b>41</b>
<b>2.1.3</b>	<b>Efeitos do arsênio à saúde humana e toxicidade .....</b>	<b>43</b>
<b>2.1.4</b>	<b>Técnicas analíticas para determinação de arsênio .....</b>	<b>45</b>
2.2	TÉCNICAS DE TRATAMENTO DE ÁGUA UTILIZADAS NA REMOÇÃO DE ARSÊNIO .....	48
2.3	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	52
<b>2.3.1</b>	<b>Fotocatálise heterogênea.....</b>	<b>54</b>
2.3.1.1	Fotocatalisadores.....	59
2.3.1.1.1	<i>Dióxido de titânio na fotocatalise .....</i>	<i>59</i>
2.3.1.1.2	<i>Impacto do Dióxido de Titânio na saúde humana e no ambiente .....</i>	<i>60</i>
2.3.1.2	Imobilização de fotocatalisadores .....	62
2.3.1.3	Tipos de suporte .....	65
2.3.1.4	Métodos de imobilização de TiO <sub>2</sub> .....	69
2.3.1.5	Uso de aditivos na imobilização do catalisador .....	71
2.3.1.5.1	<i>Glutaraldeído.....</i>	<i>71</i>
2.3.1.5.2	<i>Ácido Cítrico.....</i>	<i>71</i>
2.3.1.5.3	<i>Alginato de Sódio.....</i>	<i>72</i>
2.3.1.5.4	<i>Triton X.....</i>	<i>73</i>
2.4	PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS.....	73
<b>2.4.1</b>	<b>Método de Taguchi.....</b>	<b>74</b>

2.5	ESTADO DA ARTE E INOVAÇÃO DO TRABALHO .....	77
<b>2.5.1</b>	<b>Estado da arte.....</b>	<b>77</b>
<b>2.5.2</b>	<b>Inovação do trabalho .....</b>	<b>81</b>
3	MATERIAIS E MÉTODOS .....	85
3.1	MATERIAIS.....	87
<b>3.1.1</b>	<b>Reagentes .....</b>	<b>87</b>
<b>3.1.2</b>	<b>Reatores fotoquímicos .....</b>	<b>88</b>
3.1.2.1	Reator tubular .....	88
3.1.2.2	Reator de batelada com iluminação externa .....	91
<b>3.1.3</b>	<b>Suportes .....</b>	<b>91</b>
3.2	MÉTODOS .....	92
<b>3.2.1</b>	<b>Métodos analíticos.....</b>	<b>93</b>
3.2.1.1	Concentração de arsênio total .....	93
3.2.1.2	Concentração de arsênio pentavalente .....	93
3.2.1.3	Determinação do pH.....	94
3.2.1.4	Concentração de dióxido de titânio.....	94
3.2.1.5	Potencial zeta .....	94
3.2.1.6	Actinometria .....	94
3.2.1.7	Análise termogravimétrica (TGA).....	95
3.2.1.8	Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	95
3.2.1.9	Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	96
3.2.1.10	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	96
3.2.1.11	Análise de raios-x (EDS) .....	97
<b>3.2.2</b>	<b>Procedimento experimental dos ensaios de oxidação de As(III) .....</b>	<b>97</b>
<b>3.2.3</b>	<b>Imobilização de TiO<sub>2</sub> em monólitos de acetato de celulose .....</b>	<b>97</b>
<b>3.2.4</b>	<b>Imobilização de TiO<sub>2</sub> em espumas comerciais .....</b>	<b>99</b>
<b>3.2.5</b>	<b>Determinação dos aditivos a serem utilizados.....</b>	<b>100</b>

<b>3.2.6</b>	<b>Planejamento experimental.....</b>	<b>102</b>
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	109
4.1	OXIDAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE As(III) COM TiO <sub>2</sub> .....	109
<b>4.1.1</b>	<b>Ensaio com TiO<sub>2</sub>-P25 em suspensão e suportado em monólitos de acetato de celulose em reator tubular com radiação UVA .....</b>	<b>109</b>
4.1.1.1	Efeito da massa de catalisador na oxidação fotocatalítica de As(III) .....	109
4.1.1.2	Efeito do pH na oxidação fotocatalítica de As(III) com TiO <sub>2</sub> em suspensão.....	114
<b>4.1.2</b>	<b>Determinação do suporte e das melhores condições de imobilização .....</b>	<b>117</b>
4.1.2.1	Escolha do suporte .....	117
4.1.2.1.1	<i>Resultados das análises termogravimétricas (TGA).....</i>	<i>119</i>
4.1.2.1.2	<i>Resultados da calorimetria diferencial de varredura (DSC) .....</i>	<i>120</i>
4.1.2.2	Escolha do aditivo .....	124
<b>4.1.3</b>	<b>Planejamento experimental.....</b>	<b>130</b>
4.1.3.1	Análise do Fator A através da maximização da média das respostas de cada nível de cada fator (ANOM - método 1).....	132
4.1.3.2	Análise da razão sinal/ruído através da característica quanto maior melhor ( <i>the higher the better</i> - método 2).....	135
4.1.3.3	Experimento de confirmação .....	138
<b>4.1.4</b>	<b>Preparo e caracterização da espuma de poliuretano (FPU) .....</b>	<b>139</b>
4.1.4.1	Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .....	142
4.1.4.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	143
4.1.4.2.1	<i>Espectroscopia de energia dispersiva (EDS).....</i>	<i>147</i>
<b>4.1.5</b>	<b>Ensaio com TiO<sub>2</sub>-P25 suportado em espuma de poliuretano (FPU) em reator tubular com radiação UVA.....</b>	<b>149</b>
4.1.5.1	Avaliação do reuso da amostra A.....	153

**4.1.6 Comparação do suporte imobilizado com  $\text{TiO}_2$  desenvolvido com os suportes presentes na literatura para a oxidação de As(III)..... 156**

5 CONCLUSÃO.....159

6 REFERÊNCIAS .....161

## 1INTRODUÇÃO

Ter acesso a água potável é essencial à saúde e um direito humano básico, porém, devido a sua escassez em alguns locais do planeta e a sua exploração indevida, não é isso que acontece. Os efeitos na diminuição da qualidade e da quantidade da água disponível, relacionados com o rápido crescimento da população mundial e com a concentração dessa população em megalópoles, já são evidentes em várias partes do mundo (MANDAL; SUZUKI, 2002).

Um dos elementos que vem causando preocupação por anos, devido a sua toxicidade e biocumulatividade, é o arsênio (As), principalmente após a descoberta, em 1987, de casos de envenenamento ocorrendo em Bangladesh, devido a concentrações elevadas deste elemento na água subterrânea utilizada para abastecimento de mais de 20 milhões de pessoas (JAHAN, 2016).

A Agência para Substâncias Tóxicas e Registros de Doenças do Departamento de Saúde dos Estados Unidos (ATSDR), que classifica as substâncias mais perigosas para a saúde humana, coloca desde 1997, o arsênio como o primeiro da lista, devido ao alto risco toxicológico e de exposição (ATSDR, 2015).

A maior parte dos problemas ambientais causados por arsênio são resultantes de uma combinação de processos naturais, como reações de intemperismo, emissões vulcânicas e atividade biológica. Entretanto, as atividades antrópicas podem causar um impacto adicional, através das atividades de mineração, combustão de combustíveis fósseis, uso de pesticidas, herbicidas e secantes contendo esse elemento (SMEDLEY; KINNIBURGH, 2002).

Ao redor do planeta, um grande número de aquíferos apresentou contaminação devido a este elemento. As principais ocorrências estão localizadas na Argentina, Chile, Índia, México, Taiwan e Vietnã (SMEDLEY; KINNIBURGH, 2002).

No Brasil, em janeiro de 2019, na cidade de Brumadinho-MG, o rompimento da barragem da Mina do Feijão, da empresa de mineração Vale, acabou por descarregar cerca de 11,7 milhões de m<sup>3</sup> de lama tóxica, contendo arsênio, chumbo e manganês, contaminando o solo e mananciais hídricos, deixando 217 mortos. O desastre repete o que aconteceu em Mariana, em novembro de 2015, quando o rompimento de uma barragem da empresa de mineração Samarco, acabou por descarregar abruptamente entre 55 e 62 milhões de m<sup>3</sup> de lama tóxica, contaminando principalmente a bacia do rio Doce, ao longo de uma trajetória de 663 km, estendendo impactos à costa atlântica e afetando negativamente os meios de

subsistência de mais de 1 milhão de pessoas em 41 municípios ribeirinhos (FERNANDES *et al.*, 2016). Estudos, pesquisas e laudos médicos comprovaram que há níveis grandes de metais pesados, como arsênio, chumbo e manganês, circulando no sangue de moradores atingidos pela lama (TAJRA, 2018).

Outra situação muito comum no Brasil diz respeito às comunidades rurais localizadas em locais remotos, que devido aos rios contaminados industrialmente ou por esgoto doméstico, aproveitam a água subterrânea, obtida principalmente através de poços artesianos, que está muitas vezes contaminada com arsênio e outros elementos, como manganês e alumínio. A presença dos elementos se deve a causas naturais, e não à poluição industrial (AFP, 2018).

Visando proteger a qualidade da água e conseqüentemente a saúde humana, a OMS (Organização Mundial de Saúde) publicou o primeiro guia para a qualidade da água potável em 1958, com sua última atualização em 2011, recomendando a concentração máxima para arsênio em águas para consumo humano de  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  ( $1,33 \times 10^{-4} \text{ mM}$ ) (WHO, 2011). Com base nisso, a Comissão Europeia (European Commission Directive, 1998), os Estados Unidos (EPA, 2005) e o Brasil, através da Portaria 2914/2011 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2011) decidiram implementar o mesmo índice máximo.

Diante dos problemas ambientais e impactos a saúde causados por efluentes contaminados com arsênio, diversas opções de descontaminação vêm sendo estudadas, incluindo precipitação química e eletroquímica, processos de oxidação, troca iônica, separação por membranas, flotação, extração com solvente, evaporação, fitorremediação e adsorção (MARINHO, 2017). Porém, a maioria das tecnologias existentes são geralmente de alta eficiência no tratamento de águas contendo As(V), e assim, requerem um passo prévio de oxidação para converter As(III) em As(V), normalmente através da utilização de agentes oxidantes tais como oxigênio, ozônio, reagente fenton, peróxido de hidrogênio e UV, permanganato de potássio ou dióxido de manganês sólido (WHO, 2011).

Dos processos de tratamento que estão sendo desenvolvidos, os chamados Processos Oxidativos Avançados (POAs), têm sido relatados como tecnologias promissoras para a oxirredução de metais. Esses processos se baseiam principalmente na formação de um radical altamente oxidante, geralmente o radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), que devido à sua alta reatividade ( $E^\circ = 2,8 \text{ eV}$ ), pode reagir com uma grande variedade de classes de compostos, promovendo a sua total mineralização para compostos inócuos como água e  $\text{CO}_2$  (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).



Dentre os POAs destaca-se a fotocatalise heterogênea, processo que envolve reações redox induzidas pela radiação incidente na superfície de semicondutores minerais (catalisadores). Uma vez que utiliza fótons ao invés de reagentes químicos, o processo é conhecido por ser ecológico e sustentável. Até onde se sabe, atualmente, o sistema UVA/Semicondutor é um dos processos menos estudados para a oxidação de As(III) a As(V) quando comparado com outros processos oxidativos, como ozonização e reação fenton (MARINHO *et al.*, 2018)

Diferentes óxidos semicondutores, como por exemplo, dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>), sulfeto de cádmio (CdS), óxido de zinco (ZnO), sulfeto de zinco (ZnS), e óxido de ferro III (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) podem ser utilizados como fotocatalisadores (NOGUEIRA; JARDIM, 1998). O TiO<sub>2</sub> destaca-se frente aos demais em função da sua abundância, baixa toxidez, boa estabilidade química em uma ampla faixa de pH, fotoatividade, fotoestabilidade, insolubilidade em água, baixo custo, inércia química e biológica, estabilidade quanto à corrosão química e à fotocorrosão (SANTOS, 2013).

Alguns trabalhos relacionados à oxidação fotocatalítica de arsenito (As(III)) a arsenato (As(V)) têm sido realizados utilizando TiO<sub>2</sub> em suspensão por ter se apresentado como uma técnica efetiva para remediação de águas contaminadas por arsênio. Porém, devido à dificuldade e ao alto custo de separação do TiO<sub>2</sub> do meio reacional para posterior reuso do pó de catalisador e também devido aos efeitos nocivos causados à fauna aquática se o efluente contendo altas concentrações de TiO<sub>2</sub> for despejado indevidamente, esta técnica tem se mostrado limitada para essa aplicação, apesar dos bons resultados obtidos (ZHANG; ITOH, 2006).

Como alternativa, o TiO<sub>2</sub> pode ser suportado em materiais inertes, o que permite a reutilização do catalisador, dispensa uma etapa de filtração e evita o despejo de efluentes com elevada concentração de TiO<sub>2</sub> em ambientes aquáticos.

Assim, analisando-se a problemática apresentada, o presente trabalho visa o desenvolvimento de um método de imobilização de TiO<sub>2</sub> inovador, porém simples, que possa ser aplicado em uma estrutura polimérica altamente porosa, barata e fácil de ser encontrada comercialmente e que o suporte desenvolvido possa servir como alternativa aos métodos que utilizam o fotocatalisador em suspensão. A principal ideia é utilizar o suporte com TiO<sub>2</sub> imobilizado desenvolvido, na reação de oxidação de As(III) para As(V), em um reator tubular, de fácil manuseio, já utilizado em outros trabalhos do grupo LABSIN/LABMASA (SALIM *et al.*, 2016). Os testes laboratoriais são

realizados com uma lâmpada UVA para que a viabilidade da tecnologia seja avaliada.

O que se busca com essa inovação é que uma maior quantidade de As(V) seja formada pela reação de oxidação, para que o arsênio possa posteriormente ser removido pela utilização de um sistema associado que conte com adsorção ou coprecipitação.

Com o ciclo fechado, pode-se futuramente adaptar essa tecnologia para volumes maiores de efluente e adaptar o suporte desenvolvido, devido a sua flexibilidade e morfologia, a vários tipos de reatores, desde que exista uma boa transferência de fótons, para ser utilizado em locais remotos, operando com radiação solar, principalmente para tratar as águas contaminadas com arsênio oriundas de poços artesianos, oferecendo assim, uma solução barata e acessível para a população. Além disso, tal tecnologia pode ser testada para oxidação/redução de outros metais, oxidação de contaminantes orgânicos ou até de fármacos.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo geral

O objetivo geral desta pesquisa foi o estudo da taxa de oxidação de As(III) através de processos fotocatalíticos heterogêneos com radiação UVA e utilização de  $\text{TiO}_2$ , em suspensão ou suportado em estruturas poliméricas, como catalisador.

### 1.1.2 Objetivos específicos

De forma a permitir que o objetivo geral seja atingido, alguns objetivos específicos foram propostos.

- Estudar o processo de fotocatalise heterogênea na oxidação de As(III) utilizando o catalisador  $\text{TiO}_2$  em suspensão, de modo a analisar a influência da concentração inicial de  $\text{TiO}_2$  e do pH na velocidade da reação de oxidação e na porcentagem de adsorção de  $\text{As}_{\text{Total}}$  na superfície do catalisador;
- Avaliar a viabilidade da utilização de  $\text{TiO}_2$  suportado, utilizando o catalisador imobilizado em monólitos de acetato de celulose.
- Analisar as características de materiais poliméricos para determinar qual estrutura inerte de baixa densidade melhor se adequa ao sistema reacional, apresenta maior afinidade com  $\text{TiO}_2$  e menor resistência a transferência de massa e de fótons para ser utilizada como suporte.

- Avaliar o efeito da utilização dos aditivos Triton X, Glutaraldeído, Ácido Cítrico e Alginato de Sódio, no processo de imobilização do  $\text{TiO}_2$  na superfície do material escolhido como melhor suporte.
- Desenvolver uma metodologia de imobilização de  $\text{TiO}_2$ , de modo a impregnar uma maior quantidade de catalisador, formar uma maior quantidade de  $\text{As(V)}$  na reação de oxidação e diminuir a lixiviação do catalisador ao decorrer da reação.
- Avaliar a eficiência reativa, lixiviação de catalisador e perda de atividade fotocatalítica do suporte com  $\text{TiO}_2$  imobilizado preparado utilizando-se o método de impregnação desenvolvido.
- Analisar o reuso do suporte com catalisador imobilizado.



## 2 REVISÃO DA LITERATURA

Esta revisão apresenta uma breve descrição da especiação química do arsênio, seus riscos potenciais para o ecossistema e a saúde humana, bem como os métodos de tratamento atuais e potenciais para remediação de águas contendo este poluente. Em seguida, são apresentados os processos oxidativos avançados, com ênfase na fotocatalise heterogênea, a fim de explicar o mecanismo e as principais variáveis que influenciam este processo.

### 2.1 O ARSÊNIO

Enquanto seu nome em grego, *Arsenikon*, significa “potente” e foi atribuído aos sulfetos naturais contendo o elemento, a palavra arsênio ficou conhecida através dos tempos pelo poder de suas propriedades letais e, hoje em dia, é sinônimo de toxidez (TOLEDO, 2010).

Arsênio é um metalóide pertencente ao grupo 15 da tabela periódica, com distribuição na Terra de aproximadamente  $2,5 \text{ mg kg}^{-1}$  e cerca de  $3,5 \text{ mg}$  no corpo humano. Ocorre na sua forma elementar em três formas alotrópicas diferentes: arsênio amarelo, arsênio preto e arsênio cinza, sendo esta última a mais estável e comum. Entretanto, sua incidência no estado livre é incomum, sendo amplamente distribuída em solos, água, ar e biota em mais de 200 minerais diferentes como impureza ou constituinte primário, principalmente em associação com sulfetos e óxidos (BARDACH *et al.*, 2015; NAZARI *et al.*, 2017).

O elemento é normalmente ligado de forma covalente à maioria dos metais e não metais e pode formar parte de moléculas orgânicas estáveis, apresentando-se em estado sólido principalmente na forma de sulfetos (BARAN, 1995).

Tipicamente, compostos de arsênio inorgânicos e orgânicos são pós brancos não voláteis, sem cheiro e sem sabor, não sendo detectáveis pelo sentido humano. Eles podem ser facilmente solubilizados dependendo do pH, condições redox, temperatura e composição da solução. A especiação é um fator chave para o monitoramento da mobilidade, disponibilidade e toxicidade do elemento (MARINHO, 2017).

Os principais minerais contendo arsênio são arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ ), realgar ( $\text{AsS}$ ) e ouropigmento ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ), sendo o mais comum desses a arsenopirita (WHO, 2001; MANDAL; SUZUKI, 2002).

Na Tabela 1 são apresentadas as propriedades físico-químicas de alguns compostos de arsênio.

Tabela 1 – Propriedades físico-químicas de alguns compostos sólidos de arsênio.

Composto	Fórmula	M.M. (g mol <sup>-1</sup> )	Cor	Solubilidade em água (g L <sup>-1</sup> )
<b>Arsênio molecular</b>	As	74,92	cinza	Insolúvel
<b>Trióxido de As</b>	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	197,84	branco	37 (20 °C)
<b>Pentóxido de As</b>	As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	229,84	cinza	1,5 (16 °C)
<b>Arsenobetaina</b>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> As <sup>+</sup> CH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup>	178,60	-----	-----
<b>Ácido dimetilarsínico</b>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> AsH	138,06	incolor	660 (25 °C)
<b>Ácido monometilarsônico</b>	(CH <sub>3</sub> )AsH <sub>2</sub>	139,97	branco	Solúvel

Fonte: adaptado de Sanjuan (2017).

Segundo Andrade e Rocha (2016), o arsênio é utilizado ou encontrado em diversas atividades humanas:

- na agricultura, como pesticidas, herbicidas, raticidas de distribuição clandestina e em rações para engorda de aves e outros animais;
- na medicina, em medicações homeopáticas ou alopáticas antigas utilizadas no tratamento de determinadas doenças tropicais;
- na indústria, como conservante de madeira, na forma de CCA (arseniato de cobre cromatado), como componente de produtos eletrônico e resíduo da queima de carvão com concentrações elevadas de arsênio;
- na metalurgia, nas atividades de refino dos metais não ferrosos e na fundições de chumbo, ouro, prata, cobre, zinco e cobalto;
- na mineração, como resíduo da exploração de outros minérios, como ouro, prata e ferro.

Sua toxicidade depende muito de sua forma química e de seu estado de oxidação. O arsênio elementar não é tóxico, mas é rapidamente convertido a produtos tóxicos pelo organismo humano. A maior parte dos compostos contendo arsênio, sejam eles orgânicos ou inorgânicos, penta ou trivalentes, acabam sendo convertidos pelo organismo ao trióxido de arsênio ao qual reage rapidamente com os grupos sulfidrilas das proteínas,

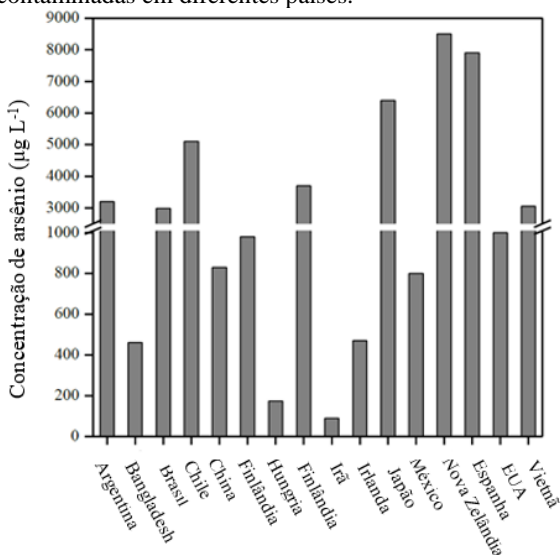
inibindo a ação enzimática e bloqueando a respiração celular (PATACA *et al.*, 2005).

### 2.1.1 Distribuição do arsênio em águas naturais e impactos ambientais

Muito antes de as atividades humanas terem algum efeito no balanço natural, o arsênio era distribuído uniformemente através da crosta terrestre nos compartimentos solo, sedimento, água, ar e organismos vivos (MANDAL; SUZUKI, 2002). Em águas naturais, a concentração de As encontra-se normalmente variando de 0,1 a 10,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ , podendo atingir valores de até 150  $\mu\text{g L}^{-1}$ , dependendo do contexto geoquímico e da atividade antropogênica (BARRA; DOS SANTOS, 2001). Valores para águas subterrâneas podem ser encontrados na faixa de 0,5 a 5000  $\mu\text{g L}^{-1}$ , em águas superficiais como rios a faixa típica é de 0,1 a 2,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ , em lagos geralmente é inferior a 1,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ , e na água do mar a média é calculada como 3,7  $\mu\text{g L}^{-1}$  (VITHANAGE *et al.*, 2007).

A Figura 1 mostra a concentração de arsênio em águas subterrâneas ou superficiais contaminadas em 16 países diferentes: Argentina, Bangladesh, Brasil, Chile, China, Finlândia, Hungria, Índia, Irã, Irlanda, Japão, México, Nova Zelândia, Espanha, EUA e Vietnã.

Figura 1 – Concentração de arsênio em águas superficiais e subterrâneas contaminadas em diferentes países.



Fonte: adaptado de Marinho (2017).

Devido a sua toxicidade, a OMS (Organização Mundial de Saúde) recomenda a concentração máxima para arsênio em águas para consumo humano de  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  (WHO, 2011). Adicionalmente, visando proteger a qualidade da água e consequentemente a saúde humana, a Comissão Europeia (European Commission Directive, 1998), os Estados Unidos (EPA, 2005) e o Brasil, através da Portaria 2914/2011 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2011) decidiram implementar o mesmo índice de  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  ( $1,33 \times 10^{-4}$  mM).

Existe uma estimativa de 226 milhões de pessoas em cerca de 105 países diferentes expostos a água contaminada com arsênio em concentrações de 9 a 900 vezes superiores às recomendadas pela OMS (MURCOTT, 2012). Devido as condições físicas e geoquímicas que favorecem a mobilização e o acúmulo de minerais, os aquíferos subterrâneos, apresentam compartimentos de água com maior concentração de arsênio (SMEDLEY; KINNIBURGH, 2002).

Outros fatores que influenciam diretamente na especiação e disponibilidade de arsênio são as propriedades de água subterrânea como pH, potencial de oxidação-redução, presença de matéria orgânica e íons salinos, processos químicos (dissolução/precipitação), transformações microbiológicas, processos físico-químicos (adsorção/dessorção) e troca iônica (BUNDSCHUH *et al.*, 2012; SARKAR; PAUL, 2016). Por exemplo, sob condições oxidantes (altos potenciais redox) as espécies de arsênio mais comuns são os oxiânions As(V), por outro lado, em condições redutoras, o As(III) é a espécie principal (HALIM *et al.*, 2009). Outro fator que influencia a presença de arsênio nas águas subterrâneas é a atividade geotérmica, e a Nova Zelândia e o Japão são bons exemplos, já que a água quente pode solubilizar o arsênio presente em rochas e contamina-la (SARKAR; PAUL, 2016).

Em Bangladesh, por exemplo, a contaminação de águas subterrâneas e superficiais por arsênio tem ameaçado a saúde pública de milhões de pessoas. Inúmeros casos de lesões na pele já foram diagnosticados, enquanto casos de câncer de pele e alguns outros tipos de câncer ainda estão sendo investigados e correlacionados com o alto teor de arsênio nas águas da região (PATACA *et al.*, 2005).

Nas águas superficiais, a ocorrência natural de arsênio depende da composição do leito rochoso, da influência do fluxo e da formação de recarga da superfície (SMEDLEY; KINNIBURGH, 2002). Chile, Espanha e Índia são exemplos de países em que os rios apresentam concentrações elevadas de arsênio.

Na água do mar, a maior fração do arsênio total permanece ligada aos materiais particulados em suspensão e apenas uma pequena parte



permanece em solução, sendo o íon arsenato (As(V)) a espécie mais termodinamicamente estável (MANDAL; SUZUKI, 2002). Além disso, os níveis de arsenito As(III) dependem da salinidade da água, do potencial redox e do caudal dos rios (UNGUREANU *et al.*, 2015). Segundo Sarkar e Paul (2016), a concentração de arsênio oceânico é relatada na faixa de 1 a 2  $\mu\text{g L}^{-1}$  e a média calculada nas águas do mar com 3,6% de salinidade é de 1,7  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

Nas águas subterrâneas, a relação As(III)/As(V) é variável e depende das condições de oxidação ou redução dos aquíferos. Em pH próximo ao neutro, diferente de outros metais ou metalóides formadores de oxiânions, o arsênio apresenta dificuldade para precipitar-se e também não é adsorvido por óxidos metálicos ou argilas (MARINHO, 2017).

No Brasil, as fontes naturais de contaminação por As, identificadas até o momento, estão relacionadas às rochas que hospedam depósitos auríferos sulfetados, como as da região do Quadrilátero Ferrífero (MATSCHULLAT *et al.*, 2000), em MG, as da Fazenda Brasileiro (Teofolândia-BA), as da Mina III (Crixás, GO), as do Vale do Ribeira (SP) e Serra do Navio (AP) (SANTOS *et al.*, 2003). As fontes antropogênicas já identificadas no Brasil são pontuais e estão relacionadas com atividades de mineração e refino de minério de alguns dos depósitos auríferos acima mencionados. Só o Quadrilátero Ferrífero respondeu pela produção de 1.300 t de Au nos últimos três séculos e, considerando a razão As/Au nos minérios, estima-se que pelo menos 390.000 t de As devem ter sido liberadas para o ambiente (PATACA *et al.*, 2005).

Em Minas Gerais, nas cidades de Nova Lima, Ouro Preto, Brumadinho, Mariana e Santa Bárbara foram encontrados aquíferos com concentrações elevadas de As (até 7000  $\mu\text{g L}^{-1}$ ). É importante destacar que, nestas regiões o solo apresenta concentrações de As naturalmente elevadas (BUNDSCHUH *et al.*, 2012).

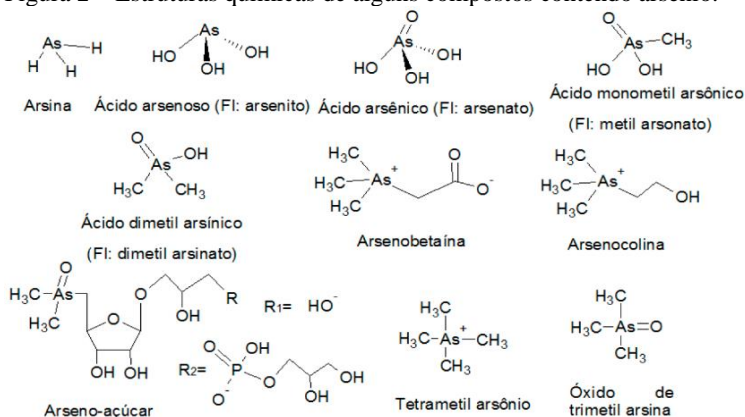
### 2.1.2 Especificação química do arsênio

A química do arsênio é complexa, devido às grandes diferenças que existem entre as propriedades dos seus compostos de origem natural e antropogênica. As propriedades físicas, químicas e biológicas são dependentes da forma química em que o elemento está presente, podendo existir na natureza numa ampla variedade de formas químicas, incluindo espécies orgânicas e inorgânicas, como resultado de sua participação em complexos biológicos, processos químicos e algumas aplicações industriais (HOWARD; HUNT, 1993).

O metalóide dispõe de quatro estados de oxidação em condições normais, sendo os mais comuns os estados trivalente As(III) e o pentavalente As(V). A oxidação do arsênio elementar ( $\text{As}^0$ ) pode resultar em arsenato ( $\text{As}^{+5}$ ) e arsenito ( $\text{As}^{+3}$ ), e sua redução, em arsina ( $\text{As}^{-3}$ ). Já o arsênio orgânico pode ser encontrado em águas impactadas por poluição industrial ou produzido por atividade biológica (SIMON *et al.*, 1999).

Os compostos organo-arsenicais, incluindo o ácido arsânico, arseno-açúcares e várias formas metiladas são produzidos por meio de biotransformação em vários organismos, incluindo os seres humanos (CASARETT; KLAASSEN, 2008). Na Figura 2 são mostradas as principais formas químicas do arsênio.

Figura 2 – Estruturas químicas de alguns compostos contendo arsênio.



Fonte: adaptado de Batista (2012).

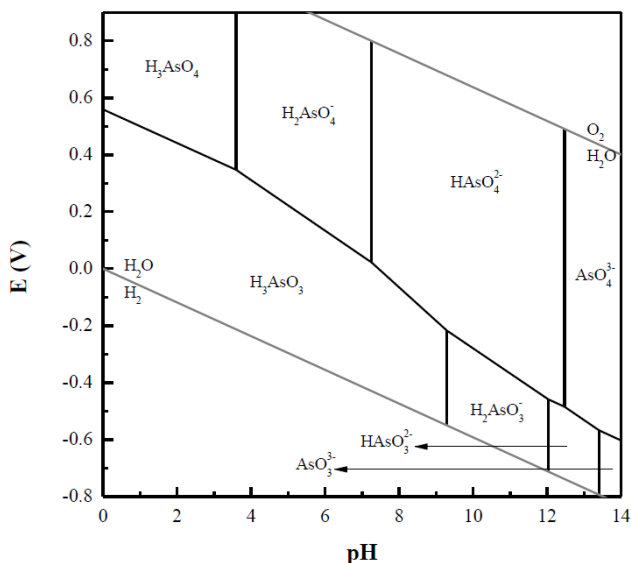
O arsênio apresenta mobilidade em uma ampla faixa de pH, incluindo os valores próximos ao neutro normalmente encontrados nas águas subterrâneas, e no potencial redox sob ambas as condições oxidantes e redutoras (SARKAR; PAUL, 2016).

Em solução, o arsenato está presente como  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ , um ácido triprótico, e as formas desprotonadas são  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ,  $\text{HASO}_4^{2-}$  e  $\text{AsO}_4^{3-}$ , enquanto o arsenito ocorre como  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  e suas formas desprotonadas são  $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$  e  $\text{HASO}_3^{2-}$  (BUNDSCHUH *et al.*, 2012).

Para a especiação química do arsênio, o potencial redox ( $E^\circ$ ) e o pH são os parâmetros mais importantes a serem analisados. As espécies  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  e  $\text{HASO}_4^{2-}$  são tipicamente encontradas em valores positivos de  $E^\circ$  (condições oxidativas) e o pH varia de 4 a 8. Em valores de pH extremamente baixos ou mais altos, as espécies predominantes são

$\text{H}_3\text{AsO}_4$  e  $\text{AsO}_4^{3-}$ , respectivamente. No entanto, em valores negativos de  $E^\circ$  (condições redutoras) o  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  predomina para valores de pH ácido e próximos ao neutro (valores de pH inferiores a 9,2) (SARKAR; PAUL, 2016; UNGUREANU *et al.*, 2015). Na Figura 3 está representado o diagrama de distribuição das espécies de arsenito e arsenato em função do pH.

Figura 3 – Diagrama de especiação do arsênio em função do pH –  $E^\circ$  no sistema  $\text{As-O}_2\text{-H}_2\text{O}$  a 25 °C e 1 bar.



Fonte: adaptado de Smedley e Kinniburgh (2002).

### 2.1.3 Efeitos do arsênio à saúde humana e toxicidade

Casos de envenenamento por arsênio são frequentemente relatados em todo o mundo desde muito antes do século passado. A presença do elemento em múmias da região norte do Chile sugere que a contaminação por arsênio pode ter ocorrido 7000 anos atrás na população local indígena (BUNDSCHUH *et al.*, 2012; BYRNE *et al.*, 2010).

A toxicidade do arsênio depende de suas formas (inorgânicas ou orgânicas) e estados de oxidação, o que influencia diretamente a sua mobilidade na água e fluidos corporais. Além disso, outros fatores individuais, como a taxa de absorção nas células e a taxa de eliminação, também podem ser fatores cruciais. O As(III) inorgânico é descrito como aproximadamente 10 vezes mais tóxico do que as formas orgânicas

As(III) e 70 vezes mais tóxico do que as inorgânicas As(V). O grau de toxicidade diminui na seguinte ordem: gás arsina > As<sup>+3</sup> inorgânico > As<sup>+3</sup> orgânico > As<sup>+5</sup> inorgânico > As<sup>+5</sup> orgânico > arsênio elementar (MANDAL; SUZUKI, 2002).

No corpo humano, a entrada de arsênio pode se dar por via respiratória, através de poeira e fumaça, ou oral, através de água e alimentos contaminados, sendo que a última representa até 90% da forma de absorção (ATSDR, 2005). Posteriormente, ele é distribuído por todo o organismo, e metabolizado através de metilação. Em seguida, é excretado primariamente através da urina, porém, também pode ser eliminado através da pele, unhas e cabelo, pois possui afinidade por moléculas de queratina (GOYER; CLARKSON, 2001).

Os efeitos adversos resultantes da exposição ao As são constantemente avaliados pelas agências reguladoras de todo o mundo, visto que o elemento apresenta efeitos agudos e crônicos à saúde humana. Segundo a *International Agency for Research on Cancer* (IARC, 2004) e a *American Conference of Industrial Hygienists* (ACGIH, 2003), o As é reconhecido como sendo do grupo 1-A, isto é carcinogênico para os humanos, pois a exposição a alguns de seus compostos pode resultar no desenvolvimento de vários tipos de câncer, tais como: de pele, pulmão, fígado, bexiga, rins e cólon. Além disso, existe uma forte evidência de que a exposição crônica ao As está associada com lesões na pele, doenças cardiovasculares e metabólicas (FILLOL *et al.*, 2009).

A exposição às concentrações elevadas de arsênio inorgânico também está associada com o surgimento de diabetes, doenças pulmonares, imunológicas, hematológicas, gastrintestinais, hepáticas, renais, neurológicas (Alzheimer e Parkinson), respiratórias e cardiovasculares (FARIA, 2015).

Quanto às distúrbios cardiovasculares, a exposição ao As vem sendo associada, por vários estudos, à hipertensão e arritmias, disfunção vascular endotelial por inativar a enzima endotelial, indução da aterosclerose, por aumentar a agregação plaquetária e reduzir a fibrinólise (MOON *et al.*, 2012). O As também pode interferir no sistema reprodutivo, comprometendo o desenvolvimento fetal, levando ao déficit de memória e QI (KAPAJ *et al.*, 2006), com inúmeras manifestações clínicas. Entretanto, o diagnóstico precoce e correto é difícil de ser realizado, pois os primeiros sintomas de arsenicose são inespecíficos podendo ser identificados em muitas outras doenças (SAHA *et al.*, 1999).

### 2.1.4 Técnicas analíticas para determinação de arsênio

Devido as várias espécies de arsênio presentes no ambiente e em sistemas biológicos, a determinação seletiva de arsênio tem despertado grande interesse em muitos laboratórios analíticos e uma variedade de procedimentos têm sido publicada para a determinação de arsênio inorgânico, orgânico e total em águas, sedimentos e materiais biológicos (TOLEDO, 2010).

Métodos analíticos instrumentais para quantificação de arsênio incluem espectroscopia de absorção atômica com chama (FAAS), espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (AAS-GF), espectrometria de absorção atômica eletrotérmica (ETAAS), geração de hidretos seguida de espectroscopia de absorção atômica (AAS-HG), espectroscopia ultravioleta-visível (UV-vis), espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), análise de ativação de nêutrons (NAA) e voltametria de redissolução anódica (ASV). Essas técnicas apresentam limites de detecção (LD) na ordem de  $\mu\text{g L}^{-1}$ , o que é coerente com os níveis máximos de contaminantes permitidos na água potável (MARINHO, 2017).

Como as propriedades químicas e toxicológicas mudam com os estados de oxidação, a especiação química em amostras ambientais é muito importante. Para matrizes aquosas, isso é mais simples do que para fluidos biológicos e outras amostras complexas (NIEDZIELSKI; SIEPAK, 2003). Uma breve visão geral de algumas técnicas para análise e especiação de arsênio é apresentada na Tabela 2.

Tabela 2 – Propriedades físico-químicas de alguns compostos sólidos de arsênio.

<b>Espécies determinadas</b>	<b>Método</b>	<b>DL (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>	<b>Ref.</b>
<i>Técnicas colorimétricas - espectroscopia ultravioleta-visível (UV-vis)</i>			
<b>As(V)</b>	Azul de molibidênio	1,000	Tsang <i>et al.</i> (2007)
<b>As, As(III), As(V)</b>	Dietilditiocarbamato de prata	1,000	ISO 6595 (1982)
<i>Espectroscopia de absorção atômica com chama (FAAS)</i>			
<b>As</b>	Nitrato de Níquel	1,000	Shimadzu (2002)

<b>Espécies determinadas</b>	<b>Método</b>	<b>D<sub>L</sub> (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>	<b>Ref.</b>
<i>Espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (AAS-GF)</i>			
<b>As, As(III), As(V)</b>	Extração em fase sólida acoplada à micro-extração líquido-líquido	0,003	Shamsipur <i>et al.</i> (2014)
<i>Geração de hidretos seguida de espectroscopia de absorção atômica (AAS- GH)</i>			
<b>As(III)</b>	Extração no ponto nuvem	0,003	Ulusoy <i>et al.</i> (2011)
<i>Espectrometria de absorção atômica eletrotérmica (ETAAS)</i>			
<b>As(III), As(V)</b>	Extração em fase sólida com nanotubos de carbono	0,002	López-García <i>et al.</i> (2011)
<i>Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS)</i>			
<b>As(III), As(V)</b>	Cromatografia líquida de alta eficiência com espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado	0,018	Jabłońska-Czapla <i>et al.</i> (2014)
<b>As</b>	Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado	0,001	Mazurova <i>et al.</i> (2015)
<i>Técnicas eletroanalíticas</i>			
<b>As(III)</b>	Voltametria de redissolução anódica por pulso diferencial	0,002	Catalani <i>et al.</i> (2015)

Fonte: adaptado de Marinho (2017).

Das técnicas citadas acima, a espectroscopia ultravioleta-visível (UV-Vis) é uma técnica simples, rápida, barata e portátil para a determinação de As(V), visto que nem sempre se tem disponível instalações mais robustas como as demais citadas. Segundo Tsang (2007), o método colorimétrico do azul de molibdênio desenvolvido por Johnson

e Pilson (1972) é uma alternativa efetiva e viável para a determinação de As(V), já que requer um espectrofotômetro UV-Vis e reagentes baratos.

Adicionalmente, para determinar a concentração de arsênio total em amostras aquosas, pode ser utilizada a espectrometria de absorção atômica (AAS), que é uma técnica sensível à determinação do elemento e é relativamente simples, rápida e de baixo custo (TOLEDO, 2010).

A técnica de AAS é baseada no fato de que átomos de um elemento podem absorver radiação eletromagnética, sendo que o comprimento de onda da luz absorvida é específico para cada elemento. O espectrômetro de absorção atômica compreende um dispositivo de atomização, que pode ser de chama (FAAS) ou eletrotérmico (AAS-GF), uma fonte de luz e um detector. Esta técnica pode ser acoplada com gerador de hidretos (AAS-GH) ou com forno de grafite para determinação de elementos específicos, obtendo-se assim, menores limites de detecção (TOLEDO, 2010).

Apesar de apresentar limites de detecção maiores e também sofrer a influência de interferências quando comparada com o acoplamento do forno de grafite ou do gerador de hidretos, a técnica de absorção atômica por chama (FAAS) aplicada para a determinação de arsênio total ainda se mostra adequada, principalmente por ser mais rápida e barata do que as demais. Além disso, podem ser utilizadas técnicas que aumentem a sensibilidade do equipamento, como é o caso da adição de modificadores químicos, que são compostos puros aplicados para a diminuição ou aumento da volatilidade da amostra de interesse (SILVA *et al.*, 2010).

Sendo assim, o método descrito no Manual do Equipamento de Absorção Atômica por Chama (FAAS) Shimadzu 6800 (SHIMADZU, 2002) junto com a adição de modificadores químicos, mostra se adequado para a determinação de arsênio total, já que a sensibilidade do equipamento é aumentada. A concentração de As(III) pode ser então determinada por um balanço de massa simples, conforme a Equação 1:

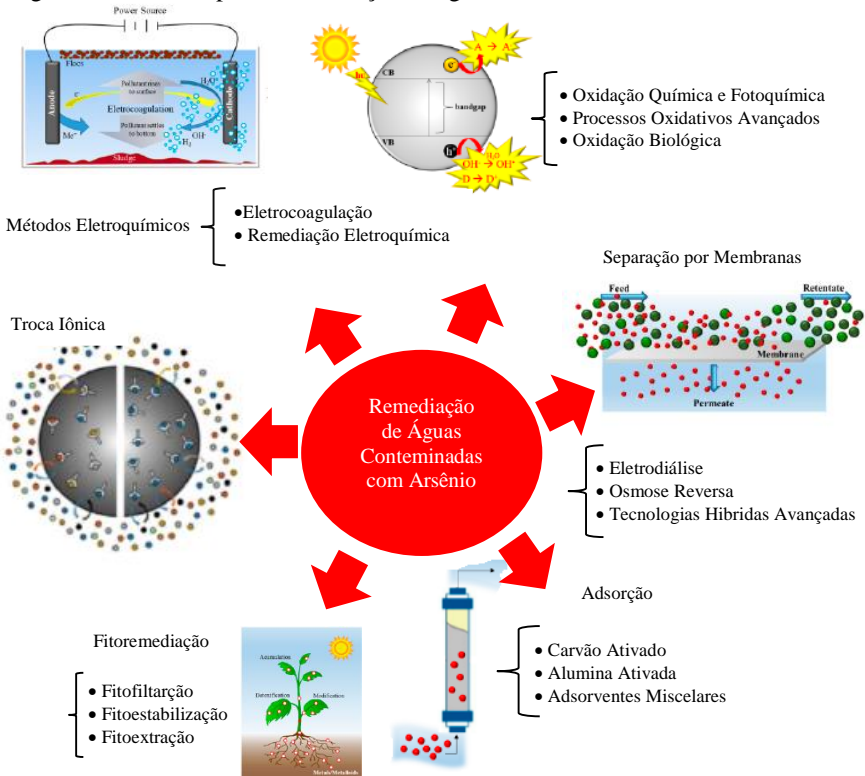
$$C[As(III)] = C[As_{Total}] - C[As(V)] \quad (1)$$

Onde  $C[As_{Total}]$  é a concentração de arsênio total determinada por absorção atômica por chama (FAAS),  $C[As(V)]$  é a concentração de As(V) determinada por absorção atômica por espectroscopia ultravioleta-visível (UV-Vis) e  $C[As(III)]$  é a concentração de As(III) (LENOBLE *et al.*, 2003).

## 2.2 TÉCNICAS DE TRATAMENTO DE ÁGUA UTILIZADAS NA REMOÇÃO DE ARSÊNIO

Diversas opções de tratamento de água e efluentes contaminados com arsênio têm sido utilizadas ao longo dos anos, incluindo precipitação química e eletroquímica, processos de oxidação, troca iônica, separação por membranas, flotação, extração por solventes, evaporação, adsorção e fitorremediação. A Figura 4 **Erro! Fonte de referência não encontrada.** resume algumas técnicas para a remediação de águas contaminadas com arsênio.

Figura 4 – Técnicas para a remediação de águas contaminadas com arsênio.



Fonte: adaptado de Marinho (2017) e citado por Akhter *et al.* (2017), Bora *et al.* (2016), J. Hug *et al.* (2001), Johansson *et al.* (2016), Krueger *et al.* (2013), Kumar *et al.* (2016), Lee *et al.* (2017), Mólgora *et al.* (2013), Ningyuan *et al.* (2016),



Rodríguez *et al.* (2005), Sahabi *et al.* (2019), Saitua *et al.* (2011) e Song *et al.* (2014).

Dentre as técnicas utilizadas, a adsorção é reconhecida como uma das melhores opções de tratamento de água devido ao seu baixo custo e alta eficiência, podendo ser descrita como um processo de transferência de massa, no qual o componente em uma fase gasosa ou líquida é transferido para a superfície de uma fase sólida, permanecendo aderido (ALMEIDA, 2009). Como exemplo, carvão ativado de bismuto foi utilizado para a remoção de arsenato (As(V)). A remoção foi alcançada principalmente por uma reação de substituição (NINGYUAN *et al.*, 2016). Outro caso é relatado por Xiong *et al.* (2017), onde carvão ativado dopado com hidróxido de ferro e dióxido de manganês foi utilizado para adsorção de As(III). Este material tem a vantagem de possuir uma grande área superficial devido ao carbono ativo e à propriedade oxidativa devido à presença de FeOOH e MnO<sub>2</sub>, o que permite a oxidação de As(III) em As(V). Outro exemplo é relatado por Kumar *et al.* (2016), onde a quitosana foi funcionalizada pelo óxido de grafeno para melhorar a adsorção de arsênio a partir de soluções aquosas. Foram descobertas diversas interações, tais como ligações catiônicas e aniônicas, eletrostáticas e ligações de hidrogênio entre os oxianions de arsênio e a superfície do adsorvente. Já em feldspatos, a adsorção As(V) em meio ácido é relatada como seguindo uma cinética de pseudo-segunda ordem e é guiada pelas forças eletrostáticas entre os grupos alumino terminais e o arsênio (YAZDANI *et al.*, 2016).

Na química coloidal, a coagulação ou coagulação eletrolítica é definida como a agregação de partículas coloidais ou finas em um meio através da adição de íons eletrolíticos. Tem sido amplamente utilizada para o tratamento de águas contaminadas com várias classes de poluentes (SONG; GALLEGOS-GARCIA, 2014). Este método, assim como a adsorção, tem as vantagens de ser de fácil operação, viável, de baixo custo e apresentar fácil manuseio de coagulantes (FeCl<sub>3</sub>, FeSO<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>). Este processo inclui três ou quatro etapas: coagulação eletrolítica, adsorção, sedimentação ou filtração (BORA *et al.*, 2016). Atualmente, o uso de sais de ferro ou alumínio como coagulantes é comum para eliminar o arsênio da água (SONG; GALLEGOS-GARCIA, 2014). Entretanto, os processos de coagulação apresentam algumas desvantagens, incluindo demora para formar o precipitado, baixa eficiência na remoção de baixas concentrações, consumo adicional de reagentes químicos, e geração de grande quantidade lodo (SONG *et al.*, 2017).

Conforme relatado por Sahu *et al.* (2013), com o estudo contínuo e aprofundado, a eletrocoagulação tem sido aplicada com sucesso para

tratar várias águas residuárias, como efluentes da indústria têxtil, águas residuárias de restaurantes, águas residuárias de galvanoplastia, águas residuárias de lavanderia, águas residuárias oleosas e águas residuárias contaminadas com metais pesados. A remoção do arsênio pelo processo de eletrocoagulação foi relatado por Vasudevan *et al.* (2010), utilizando uma liga de alumínio como anodo e aço inoxidável como catodo, atingindo 98,4% de eficiência de remoção. Além disso, o tratamento da água de poço contaminada com arsênio em La Comarca Lagunera, México, foi estudado por Parga *et al.* (2005), usando um eletrodo de aço carbono em uma planta piloto. Os autores obtiveram 99,7% de remoção de arsênio atribuída à formação de magnetita.

A troca iônica é um processo de sorção físico-química em que um íon da fase sólida é trocado por outro íon da solução (LEE *et al.*, 2017). É um processo com intercâmbio reversível (SONG; GALLEGOS-GARCIA, 2014). A remoção de arsênio por troca iônica foi testada com o nano-compósito baseado em grupos N-metil-D-glucamina. A resina apresentou alta eficiência de remoção, atingindo, mesmo na presença de ânions interferentes, concentrações de arsênio abaixo da recomendação da OMS que é de  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  (URBANO *et al.*, 2012). Em outro estudo, uma fibra de troca iônica acrílica dopada com amina apresentou uma elevada capacidade de troca iônica para As(V), exibindo uma eficiência de remoção acima de 83% após nove ciclos de regeneração (LEE *et al.*, 2017). Porém, os processos de troca iônica apresentam algumas desvantagens, como o uso adicional de reagentes químicos para regenerar as resinas esgotadas e também a eliminação da resina contendo o contaminante (CRISCUOLI; FIGOLI, 2018).

No processo de separação por membranas, o uso seletivo de membranas semipermeáveis, permite a separação das partículas de interesse da solução. (SONG; GALLEGOS-GARCIA, 2014). Embora a osmose reversa seja relatada como uma das melhores alternativas para remoção de arsênio, ela ainda é uma técnica muito cara devido as elevadas pressões de operação. Como as pressões de operação na nanofiltração são menores, o processo de nanofiltração pode ser facilmente aplicado. Segundo Seitua *et al.* (2011), que avaliou a eficiência da remoção de arsênio de águas subterrâneas naturalmente contaminadas em uma planta piloto de nanofiltração, foi obtida uma remoção acima de 95% ao contaminante  $\text{HAsO}_4^{2-}$  utilizando-se uma avaliação integral do processo a 7 bar. Já Mólgora *et al.* (2013), combinando a coagulação com Fe(III) com a microfiltração, obteve 97% de remoção de arsênio em pH 7.

No entanto, existem algumas desvantagens para a implementação dessas tecnologias, como o alto consumo de energia para a pressurização

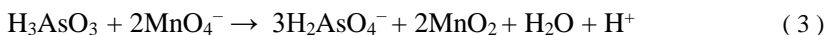
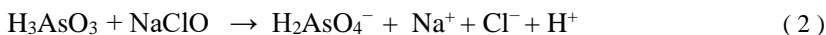
do sistema (força motriz), a geração de grandes volumes de lodo residual e a limpeza da membrana. Além disso, a geração de subprodutos residuais pode ser mais uma fonte potencial de poluição secundária (ORTEGA *et al.*, 2017).

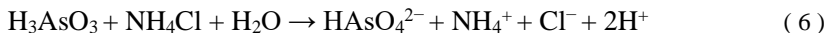
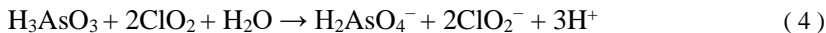
Segundo Yamamura e Amachi (2014), embora o arsênio seja muito tóxico para os seres humanos, uma grande variedade de microrganismos, principalmente bactérias, podem utiliza-lo em reações redox para o crescimento e a respiração anaeróbica. Como exemplo, tem-se o estudo realizado por Akhter *et al.* (2017), onde a bactéria *pseudomonas stutzeri* TS44 que contém genes para oxidação de arsenito e resistência ao arsenato, é utilizada para a remoção de arsenito de um ambiente aquático.

Outra tecnologia que utiliza microrganismos é a biofiltração. Biofiltros são formados através de um conjunto de microrganismos fixados em um meio poroso. O suporte é revestido por uma camada fina de óxidos de ferro ou manganês e é utilizado para a remoção de metais ou metalóides da água. No entanto, uma variante inovadora desta abordagem, relatada por Sahabi (2009) é a filtração adsorvente biológica. Esta técnica consiste no uso de um biofiltro com microrganismos oxidantes nativos de ferro e manganês, que podem naturalmente revestir os suportes. Assim, as espécies de arsênio podem ser removidas das águas subterrâneas por uma combinação de processos de adsorção biológicos e físico-químicos: a oxidação e a adsorção nos óxidos biogênicos de ferro e manganês.

Basicamente nos processos de oxidação-redução, há uma transferência de elétrons entre íons simples, agrupamento iônico ou substâncias moleculares, sólidas e gasosas. O agente que recebe os elétrons é conhecido como oxidante, enquanto que aquele que perde o elétron é o redutor (FONTANA *et al.*, 2018).

A oxidação química do arsênio pode ser realizada com diversos agentes oxidantes. Marinho (2017) apresenta um exemplo demonstrado por Zhang *et al.* (2017), onde foi comparada a oxidação de As(III) com permanganato de potássio, hipoclorito de sódio, monoclaramina e dióxido de cloro. As reações de oxidação são descritas pelas Equações 2 a 6:





Utilizando-se permanganato de potássio e hipoclorito de sódio, a oxidação de As(III) para As(V) foi de 80% após 1 e 5 min, respectivamente. No entanto, usando monocloramina e dióxido de cloro, apenas 70% e 50% da oxidação de As(III) foi obtida após 2 dias, respectivamente (ZHANG *et al.*, 2017).

Entre as tecnologias de oxidação química, os processos oxidativos avançados (POAs) têm sido descritos como alternativa para a remoção de poluentes persistentes e de efluentes com elevada carga orgânica, quando os tratamentos convencionais não alcançam a eficiência necessária. São, por definição, processos em que o radical hidroxila ( $\text{OH}^\bullet$ ) atua como o principal agente oxidante, já que possui alto potencial de oxidação ( $E^\circ = 2,8 \text{ eV}$ ) capaz de reagir virtualmente com todas as classes de compostos orgânicos e inorgânicos em tempos relativamente curtos, sendo inferior apenas ao flúor. No entanto, algumas técnicas de POAs também podem gerar elétrons ou espécies redutoras e podem ser aplicáveis a processos de redução (ZHANG *et al.*, 2017).

### 2.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os processos oxidativos avançados (POAs) são tecnologias desenvolvidas nos últimos anos que se baseiam em processos físico-químicos capazes de alterar profundamente as estruturas químicas dos contaminantes (compostos orgânicos e inorgânicos), bem como na inativação de micro-organismos (GUIMARÃES, 2013).

Embora façam uso de diferentes sistemas de reação, estes processos envolvem a geração de radicais hidroperoxila ( $\text{HO}_2^\bullet$ ), radicais superóxido ( $\text{O}_2^\bullet$ ) e, principalmente, os radicais hidroxila ( $\text{OH}^\bullet$ ), sendo esses últimos altamente oxidantes e não seletivos, com potencial de oxidação maior que o do ozônio, peróxido de hidrogênio, permanganato, dióxido de cloro, cloro e oxigênio, menor apenas que o do flúor, conforme indica a Tabela 3. Por exemplo, quando comparados ao ozônio, os radicais hidroxila reagem cerca de um milhão a um bilhão de vezes mais

rápido com a grande maioria dos contaminantes encontrados usualmente em águas residuárias (GUIMARÃES, 2013).

Tabela 3 – Potencial de oxidação eletroquímica para diversos oxidantes.

<b>Agente Oxidante</b>	<b>Potencial de oxidação (eV)</b>
Flúor	3,00
Radical hidroxila	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de hidrogênio	1,78
Íon permanganato	1,67
Dióxido de cloro	1,50
Cloro	1,36
Oxigênio molecular	1,23

Fonte: adaptado de Weast (1985).

Segundo Litter (1999), diferentes reações podem levar à geração de radicais hidroxila, a ozonização, fotólise por hidrogênio e radiação UVC, processos baseados em ferro (principalmente a reação Fenton) e fotocatalise heterogênea (principalmente  $TiO_2$  como catalisador). Como pode ser visto na Tabela 4, esses processos podem ser divididos em homogêneos ou heterogêneos se os reagentes estiverem na mesma fase ( $O_3$ , UVC/ $H_2O_2$  e Fenton) ou não (semicondutor/UV e Eletro-Fenton). Eles também podem ser diferenciados em fotoquímicos (UVC/ $H_2O_2$ , semicondutor/UV e foto-Fenton) e não fotoquímicos ( $O_3$  e Fenton), quando na presença ou ausência de radiação, respectivamente. Entre os POAs fotoquímicos, os processos baseados em ferro e a fotocatalise heterogênea são capazes de iniciar processos oxidativos e redutivos, sendo aplicáveis para promover a oxidação As(III) para As(V), enquanto os processos UVC/ $H_2O_2$  são aplicáveis apenas para gerar radicais e realizar a oxidação de As(III).

Tabela 4 – Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados.

<b>Processo</b>	<b>Homogêneo</b>	<b>Heterogêneo</b>
	$O_3/UV$	
	$H_2O_2/UV$	
<b>Com irradiação</b>	$O_3/H_2O_2/UV$	Fotocatalise heterogênea ( $TiO_2/O_2/UV$ )
	Foto-Fenton	

Processo	Homogêneo	Heterogêneo
	O <sub>3</sub>	
Sem irradiação	O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	O <sub>3</sub> /catalisador
	Reação de Fenton	

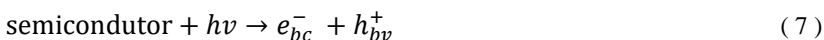
Fonte: adaptado de Fioreze (2014).

### 2.3.1 Fotocatálise heterogênea

A fotocatalise heterogênea foi primeiramente demonstrada no início dos anos 70, em um trabalho de Fujishima e Honda (1972), onde foi descrita a oxidação de água em suspensão de TiO<sub>2</sub> irradiado em uma célula fotoeletroquímica, gerando hidrogênio e oxigênio.

Desde então, os processos fotocatalíticos heterogêneos têm sido aplicados principalmente para remediação ambiental, no tratamento de efluentes visando à remoção e total degradação de compostos orgânicos, oxidação e redução de compostos inorgânicos, síntese fotocatalítica, produção fotocatalítica de hidrogênio e conversão de energia (HOFFMANN *ET AL.*, 1995; OLIVEIRA *et al.*, 2012).

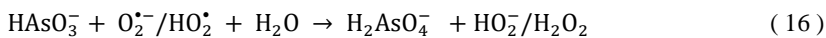
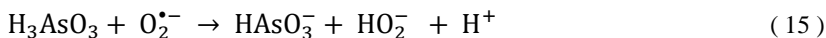
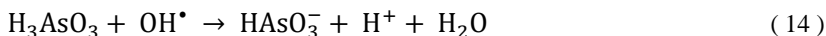
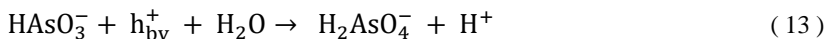
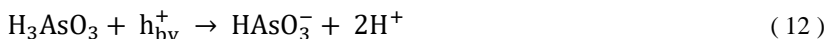
Em processos fotocatalíticos heterogêneos, pares de elétrons ( $e_{bc}^-$ ) e de lacunas ( $h_{bv}^+$ ) são gerados (Equação 7) devido à absorção de fótons com energia igual ou maior que a banda de semicondutor (WU *et al.*, 2013). As lacunas geradas são altamente oxidantes, levando à reação oxidativa com contaminantes orgânicos e inorgânicos ou à reação com água formando o radical OH• (Equação 8). Por outro lado, os elétrons podem ser consumidos por aceptores ou espécies inorgânicas com um potencial de redução mais positivo que o da banda de condução do semicondutor (CAPPELLETTI *et al.*, 2008). Tais processos envolvem o uso de diferentes óxidos ou sulfetos semicondutores, como por exemplo, TiO<sub>2</sub>, CdS, ZnO, ZnS, e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (NOGUEIRA; JARDIM, 1998). O TiO<sub>2</sub> destaca-se frente aos demais em função da sua abundância, baixa toxicidade, boa estabilidade química em uma ampla faixa de pH, fotoatividade, fotoestabilidade, insolubilidade em água, baixo custo, inércia química e biológica, estabilidade quanto à corrosão química e à fotocorrosão (HOFFMANN *et al.*, 1995; MACHADO *et al.*, 2012; OLIVEIRA *et al.*, 2012). Ao usar o TiO<sub>2</sub> como semicondutor, na presença de O<sub>2</sub> dissolvido como aceptor de elétrons, os radicais superóxido (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>, HO<sub>2</sub><sup>•</sup>) podem ser gerados (Equações 9 e 10) (LEE; CHOI, 2002).





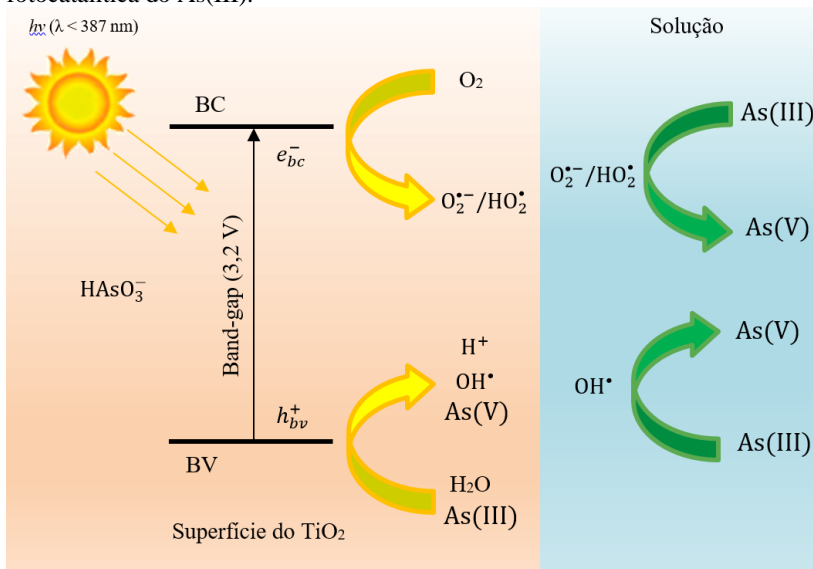
A eficiência da fotocatalise heterogênea é afetada por vários parâmetros, incluindo a concentração inicial de contaminantes, o fluxo de fótons, a presença ou ausência de oxigênio, a concentração de catalisador, pH e temperatura. Dentre estes, o pH é um dos parâmetros que mais influencia a eficiência dos processos fotocatalíticos, pois determina a carga que haverá na superfície do fotocatalisador (SARKAR; PAUL, 2016). O pH da carga do ponto zero ( $\text{pH}_{\text{cpz}}$ ) é definido como o pH em que a superfície das partículas é descarregada. Acima deste valor, o catalisador é carregado negativamente e atrai moléculas positivas. Em valores de pH abaixo do  $\text{pH}_{\text{cpz}}$ , a superfície do catalisador é carregada positivamente, atraindo moléculas negativas (FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ *et al.*, 2003).

Segundo Marinho (2017), as reações de um metal ou metalóide com  $\text{TiO}_2$  podem ser conduzidas por três mecanismos diferentes: redução direta, redução indireta e reação oxidativa. No caso do arsênio (Equações 11 a 16), as espécies  $\text{As(III)}$  podem ser oxidadas através de etapas sucessivas de um elétron, por ambos os radicais  $h_{bv}^+$  e  $\text{OH}^\bullet$ ,  $\text{O}_2^{\bullet-}$  e  $\text{HO}_2^\bullet$  (GUAN *et al.*, 2012; HÉRISAN *et al.*, 2017; KIM *et al.*, 2015; LEE; CHOI, 2002).



A Figura 5 mostra um diagrama esquemático da fotocatalise heterogênea com  $\text{TiO}_2$  para a oxidação fotocatalítica do  $\text{As(III)}$ .

Figura 5 – Mecanismo geral para a fotoativação do semicondutor  $\text{TiO}_2$  e oxidação fotocatalítica do  $\text{As(III)}$ .



Fonte: adaptado de Litter (2017) e citado por Marinho (2017).

Entretanto, o principal oxidante da espécie  $\text{As(III)}$  ( $h_{bv}^+$ ,  $\text{OH}^{\bullet}$ ,  $\text{O}_2^{\bullet-}$  ou  $\text{HO}_2^{\bullet}$ ) ainda não está claro, sendo o radical  $\text{OH}^{\bullet}$  defendido por alguns autores (DUTTA *et al.*, 2005; YOON *et al.*, 2009) e as espécies  $\text{O}_2^{\bullet-}/\text{HO}_2^{\bullet}$  por outros (CHOI *et al.*, 2010; FERGUSON *et al.*, 2005; LEE; CHOI, 2002). A Tabela 5 apresenta alguns estudos sobre a oxidação de  $\text{As(III)}$  através da fotocatalise heterogênea.

Tabela 5 – Estudos sobre a oxidação de  $\text{As(III)}$  por fotocatalise heterogênea com diferentes fotocatalisadores em suspensão.

Poluente	Condições de Operação Ótimas	Eficiências	Ref.
<b>As(III)</b> <b>1,33 <math>\mu\text{M}</math></b>	$\text{TiO}_2\text{-P25} = 0,05 \text{ g L}^{-1}$ (em suspensão); lâmpada de arco de Xe de 1000 W; radiação UV-Visível ( $\lambda > 320 \text{ nm}$ ); fluxo fotônico = $3 \times 10^{-5} \text{ Einstein m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ; pH = 5 a 9; volume total = 10 mL	$k = 0,1 \text{ s}^{-1}$ 100% de oxidação de $\text{As(III)}$ em 50 s	Bissen <i>et al.</i> (2001)



<b>Poluente</b>	<b>Condições de Operação Ótimas</b>	<b>Eficiências</b>	<b>Ref.</b>
<b>As(III) 200 µM</b>	TiO <sub>2</sub> -P25 = 0,5 g L <sup>-1</sup> (em suspensão); lâmpada de arco de Xe de 300 W; radiação UV-Visível ( $\lambda > 300$ nm); fluxo fotônico = $3,46 \times 10^{-3}$ Einstein L <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ; pH = 3; volume total = 30 mL	~100% de oxidação de As(III) em 90 min	Choi <i>et al.</i> (2010)
<b>As(III) 40 µM</b>	TiO <sub>2</sub> -P25 = 0,1 g L <sup>-1</sup> (em suspensão); lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W; radiação UVA ( $\lambda_{\text{max}} = 365$ nm); intensidade luminosa = 12,5 mW cm <sup>-2</sup> ; pH = 9; volume total = 250 mL	100% de oxidação de As(III) em 15 min	Dutta <i>et al.</i> (2005)
<b>As(III) 0,8 µM</b>	TiO <sub>2</sub> -P25 = 0,05 g L <sup>-1</sup> (em suspensão); lâmpada UVP modelo UVL-28 de 8 W; radiação UVA ( $\lambda_{\text{max}} = 365$ nm); fluxo fotônico = $1,3 \times 10^{-7}$ Einstein s <sup>-1</sup> ; pH = 6,3; volume total = 200 mL	k = 0,005 s <sup>-1</sup> 100% de oxidação de As(III) em 10 min	Ferguson <i>et al.</i> (2005)
<b>As(III) 400 µM</b>	WO <sub>3</sub> = 0,5 g L <sup>-1</sup> (em suspensão); pH = 2,5 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 2 mM	100% de oxidação de As(III) em 90 min	Kim <i>et al.</i> (2015)
<b>As(III) 2,7 µM</b>	MnO <sub>2</sub> = 0,075 g L <sup>-1</sup> (em suspensão); lâmpada de arco de Xe de 35 W; radiação UV-Visível ( $\lambda > 300$ nm); fluxo de O <sub>2</sub> = 4 L min <sup>-1</sup> ; pH = 7; volume total = 1 L	85% de oxidação de As(III) em 90 min	Wei <i>et al.</i> (2019)

Poluente	Condições de Operação Ótimas	Eficiências	Ref.
<b>As(III) 70 µM</b>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> = 0,05 g L <sup>-1</sup> (em suspensão); lâmpada de arco de Xe de 500 W; radiação UV-Visível ( $\lambda > 300$ nm); pH = 7; volume total = 100 mL	80% de oxidação de As(III) em 400 min	Sun <i>et al.</i> (2017)
<b>As(III) 13 µM</b>	ZnFe-MMOs = 0,2 g L <sup>-1</sup> (em suspensão); lâmpada de arco de Xe de 500 W; radiação UV-Visível ( $\lambda > 300$ nm); pH = 6; volume total = 50 mL	~100% de oxidação de As(III) em 30 min	Di <i>et al.</i> (2017)
<b>As(III) 70 µM</b>	ZrO <sub>2</sub> -BiOCl <sub>0,5</sub> I <sub>0,5</sub> = 0,25 g L <sup>-1</sup> (em suspensão); lâmpada de arco de Xe de 300 W; radiação UV-Visível ( $\lambda > 300$ nm); intensidade luminosa = 125 mW cm <sup>-2</sup> ; pH = 7; volume total = 80 mL	k = 0,0005 s <sup>-1</sup> 100% de oxidação de As(III) em 90 min	Ma <i>et al.</i> (2018)
<b>As(III) 500 µM</b>	TiO <sub>2</sub> -P25 = 1,5 g L <sup>-1</sup> (em suspensão); lâmpada de arco de Xe de 300 W; radiação UV-Visível ( $\lambda > 300$ nm); Fe(III) = 0,1 mM; pH = 3; volume total = 90 mL	~100% de oxidação de As(III) em 30 min	Lee e Choi (2002)
<b>As(III) 75 µM</b>	TiO <sub>2</sub> -P25 = 0,1 g L <sup>-1</sup> (em suspensão); lâmpada F4T5BLB Sankyodenki, de 4 W; radiação UVA (300 < $\lambda$ > 400 nm); pH = 3; volume total = 180 mL	~80% de oxidação de As(III) em 40 min	Yoon <i>et al.</i> (2009)

Fonte: adaptado de Marinho (2017).

### 2.3.1.1 Fotocatalisadores

Geralmente os materiais semicondutores utilizados como fotocatalisadores na fotocatalise heterogênea são óxidos de metais de transição, tais como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{CdS}$  e  $\text{TiO}_2$  (BAHNEMANN, 2004). Entretanto, a combinação de fotoatividade e fotoestabilidade não é muitas vezes satisfeita, como por exemplo, o semicondutor  $\text{CdS}$  que apesar de absorver radiação de até 510 nm sofre fotocorrosão quando irradiado, gerando  $\text{Cd}^{2+}$  e enxofre, inviabilizando sua utilização em processos de descontaminação (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

#### 2.3.1.1.1 Dióxido de titânio na fotocatalise

Entre os semicondutores conhecidos, o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), é o mais utilizado devido a sua alta fotosensibilidade, natureza não tóxica, valor de *band-gap* ideal para utilização com radiação UV, inclusive luz solar, elevada estabilidade química, efetividade quando empregado à pressão e temperatura ambientes e custo relativamente baixo (SAKTHIVEL *et al.*, 2004).

O  $\text{TiO}_2$  existe em três formas alotrópicas, anatase, rutilo e broquita, sendo as duas primeiras as mais comuns (NOGUEIRA; JARDIM, 1998). A anatase é a forma que apresenta maior fotoatividade, sendo o componente principal do material mais empregado em fotocatalise heterogênea, o  $\text{TiO}_2$ -P25 Degussa, que é constituído basicamente de 80% de anatase e 20 % de rutilo, com partículas muito pequenas (25 a 80 nm) e área superficial alta ( $\sim 50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) (ZIOLLI; JARDIM, 1998). Sua complexa microestrutura cristalina é resultante do método de preparação que, de acordo com alguns autores, promove uma maior separação das cargas, inibindo assim a recombinação das partículas (ALBERICI; JARDIM, 1994; KONDO *et al.*, 2003; SERPONE *et al.*, 1994).

Tem sido demonstrado que a atividade fotocatalítica e o mecanismo de reação do  $\text{TiO}_2$  são influenciados pela estrutura, defeitos e impurezas, morfologia da superfície e interface, entres outros fatores. Dependendo das faces cristalinas presentes, as quais vão variar com o pré-tratamento e preparação do  $\text{TiO}_2$ , partículas com estruturas anatase ou rutilo são obtidas (FOX; DULAY, 1993; HOFFMANN *et al.*, 1995; LINSEBIGLER *et al.*, 1995).

Muitos pesquisadores, como Ziolli e Jardim (1998), argumentam que a forma rutilo é menos fotoativa que a anatase ou até mesmo que não possui atividade fotocatalítica, enquanto outros atribuem uma atividade seletiva junto a certos substratos. Em consequência do exposto, a forma anatase é preferencialmente usada.

O  $\text{TiO}_2$  é um pó branco e fino podendo ser usado suportado ou em suspensão. No caso do catalisador suportado, os métodos normalmente utilizados para preparo são os processos sol – gel (AIROLDI; FARIAS, 2004; GUILLARD *et al.*, 2002) a partir de alcóxidos de titânio, ou ainda a simples diluição do catalisador em água e outros solventes, seguidas da deposição num substrato, finalizando com a remoção do solvente (KONDO *et al.*, 2003; ALBERICI; JARDIM, 1997; CHO *et al.*, 2004). Novos estudos também têm reportado a incorporação do catalisador em superfícies poliméricas, onde é geralmente necessário um pré-tratamento da superfície antes do uso.

O uso de  $\text{TiO}_2$  é relatado em vários estudos sobre a utilização da fotooxidação catalítica nas últimas décadas. Além de promover a total mineralização de uma grande variedade de contaminantes orgânicos, as fotooxidações com  $\text{TiO}_2$  são promissoras para a eliminação de microrganismos em muitas aplicações, como materiais autolimpantes e auto-esterilizantes. No Japão, conforme relatado por Tryk *et al.* (2000) e adaptado por Mendes (2007), uma das aplicações mais importantes da tecnologia fotocatalítica é o uso de azulejos de cerâmica auto - esterilizantes para hospitais, particularmente em salas cirúrgicas. Ao contrário dos bactericidas comuns, os azulejos revestidos com  $\text{TiO}_2$  são continuamente ativos, enquanto houver iluminação. Nogueira e Jardim (1997) demonstram que além de contaminantes orgânicos, compostos inorgânicos como HCN e  $\text{H}_2\text{S}$  também são passíveis de fotooxidação, sendo destruídos com boa eficiência com relação aos métodos de oxidação convencionais.

A oxidação fotocatalítica heterogênea de As(III) na presença de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{O}_2$  foi relatada pela primeira vez por Yang *et al.* (1999), onde foi demonstrado que os radicais eram envolvidos na oxidação fotocatalítica do As(III), porém não foi esclarecido se o As(III) era diretamente oxidado pelas lacunas fotogeradas ou indiretamente pelos radicais .

### 2.3.1.1.2 Impacto do Dióxido de Titânio na saúde humana e no ambiente

Embora o ser humano tenha estado desde sempre exposto a partículas ultrafinas (cinza vulcânica, tempestades de areia) e o corpo humano esteja perfeitamente qualificado para responder a estas ameaças, o número e variedade de nanopartículas sintéticas tem aumentado exponencialmente desde a era industrial. Este aumento está fortemente relacionado com o aumento de doenças cardiovasculares, respiratórias, cânceros e índice de mortalidade (BUZEA *et al.*, 2007).

As partículas de  $\text{TiO}_2$  com diâmetros superiores a 100 nm são consideradas biologicamente inertes tanto para animais como para

humanos, porém o mesmo não é necessariamente aplicável às partículas de diâmetros inferiores. O crescimento exponencial da comercialização dos produtos com nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  incorporadas, levanta questões quanto ao impacto que estas poderão ter nos ecossistemas ou mesmo na saúde pública que têm de ser respondidas a curto prazo (PEREIRA, 2010).

O aumento na produção destas partículas leva a uma maior exposição ambiental vinda de variadas fontes, nomeadamente: derrames durante a produção e o transporte, resíduos de produção (líquidos, sólidos ou gasosos), desgaste perdas durante o ciclo de vida dos produtos, perdas provenientes das lixeiras no fim de vida do produto (BAUN *et al.*, 2009).

Os ensaios ecotoxicológicos pretendem prever as consequências a curto e longo prazo no caso de determinada substância química entrar em contato com o meio ambiente. São por isso uma forma de quantificar o perigo intrínseco de determinado produto. Os ensaios a curto prazo têm como objetivo determinar apenas a taxa de sobrevivência de determinado organismo enquanto os testes a longo prazo ou crônicos, procuram conhecer as consequências da exposição prolongada a doses não letais (geralmente a nível de crescimento e reprodução). A toxicidade aquática é o primeiro passo a executar para se proceder ao estudo de análise de determinado produto (CRANE *et al.*, 2008).

Um estudo recente tratou estatisticamente, embora de maneira simplista, os resultados obtidos em ensaios ecotoxicológicos nos quais foram utilizados diferentes organismos. As conclusões retiradas foram que, apesar da toxicidade do  $\text{TiO}_2$  variar com o organismo, estas nanopartículas são nocivas ao meio ambiente em concentrações de ( $10$  a  $100 \text{ mg L}^{-1}$ ). Os parâmetros utilizados no tratamento estatístico foram o  $\text{LC}_{50}$  que corresponde a concentração no meio capaz de matar metade da população em estudo. As concentrações  $\text{LC}_{50}$  obtidas foram de  $67,7 \pm 10 \text{ mg L}^{-1}$  para os crustáceos,  $603 \pm 4 \text{ mg L}^{-1}$  para as bactérias,  $65,5 \pm 4 \text{ mg L}^{-1}$  para as algas,  $300 \pm 4 \text{ mg L}^{-1}$  para os peixes,  $80,1 \pm 1 \text{ mg L}^{-1}$  para os nematódeos e  $20000 \pm 1 \text{ mg L}^{-1}$  para as leveduras (KAHRU; DUBOURGUIER, 2010). A grande maioria dos estudos ecotoxicológicos em meios aquáticos é efetuada em organismos de água doce, porém é possível encontrar alguns estudos em água do mar (ambiente mais complexo). Estes estudos apesar de poucos, alertam para alterações comportamentais significativas (maior dispersão e sedimentação rápida) induzidas pela salinidade do meio (elevada concentração iónica) (CRANE *et al.*, 2008)

### 2.3.1.2 Imobilização de fotocatalisadores

Na grande maioria dos estudos envolvendo fotocatalise, o  $\text{TiO}_2$  é utilizado em suspensão e sob mistura completa, apresentando uma maior área superficial disponível para reação e minimização das resistências de transferência de massa. Por outro lado, a principal desvantagem deste método relaciona-se à perda contínua do fotocatalisador e ao elevado custo operacional, dada a dificuldade de recuperação do material semiconductor da água tratada. Isso ocorre porque o  $\text{TiO}_2$  na forma comercial assemelha-se a um pó fino, geralmente de tamanho nanométrico, que apresenta baixa velocidade de sedimentação. Dessa forma, torna-se necessário um pós-tratamento por filtração, centrifugação ou coagulação e floculação (TEIXEIRA; JARDIM, 2004). Outro problema relacionado a utilização de  $\text{TiO}_2$  suspenso está relacionado a baixa eficiência de aproveitamento da luz, conforme relatado por Han e Bai (2010), onde menos de 1% da luz UV ou cerca de 20% da luz visível penetra a uma profundidade de 0,5 m sob a superfície da água devido a turbidez gerada pela utilização do catalisador em suspensão.

Como o processo de separação do  $\text{TiO}_2$  da suspensão não é prático e apresenta um custo econômico elevado, o fotocatalisador pode ser imobilizado na forma de partículas ligadas ou filmes finos em suportes sólidos inertes. Esse procedimento pode aumentar a durabilidade do catalisador, a eficiência quântica e o tempo de contato do fotocatalisador com os poluentes a serem degradados (HAN; BAI, 2010). Como exemplo, Ferguson *et al.* (2005) utilizaram esferas de vidro revestidas com  $\text{TiO}_2$  para oxidação As(III) em fluxo contínuo, em uma matriz de água subterrânea sintética. Os autores obtiveram 70% de oxidação de As(III) em um tempo de residência de 10 min. Já Fostier *et al.* (2008) utilizaram garrafas PET (polietileno tereftalato) como suporte para imobilizar  $\text{TiO}_2$ , de modo a tratar águas contaminadas com As(III) em locais remotos na presença de luz solar natural e sal de ferro, obtendo 99% de remoção.

Os materiais comumente utilizados como suportes são vidro, carvão ativado, sílica gel, materiais poliméricos e metais. Propriedades importantes do material estão relacionadas com uma boa aderência das partículas de  $\text{TiO}_2$ , resistência contra temperaturas de sinterização, uma elevada área superficial específica, baixa resistência a passagem da radiação UV e aos processos de transferência de massa. Suportes de vidro e sílica podem ser desejados porque são transparentes, já o carvão ativado é muito poroso e tem uma área superficial específica muito alta, além de aumentar a atividade do catalisador (SHAN *et al.*, 2010). Um número de métodos tem sido empregado na fabricação de filmes de  $\text{TiO}_2$  e outros catalisadores, incluindo métodos químicos e físicos de deposição de

vapor, pulverização, sol-gel/*dip-coating* (DING *et al.*, 2001; MONTEIRO *et al.*, 2015). A Tabela 6 demonstra alguns estudos para o tratamento de diferentes contaminantes utilizando  $\text{TiO}_2$  imobilizado, bem como o método de revestimento e suporte utilizado.

Tabela 6 – Estudos de fotocatalise heterogênea utilizando filmes de  $\text{TiO}_2$  impregnados em suportes inertes.

<b>Fotocatalisador</b>	<b>Suporte</b>	<b>Aplicação</b>	<b>Ref.</b>
<b><math>\text{TiO}_2</math>-P25</b>	Malha de aço	Degradação de sulfametoxazol, alaranjado metila e microcistina-LR	Ramasunda ram <i>et al.</i> (2016)
<b><math>\text{TiO}_2</math></b>	Monólitos de cerâmica natural	Oxidação de hidrocarbonetos clorados	Avila <i>et al.</i> (2002)
<b>Polietersulfona-<math>\text{TiO}_2</math> (PES/<math>\text{TiO}_2</math>)</b>	Placa de vidro liso	Degradação alaranjado metila	Hir <i>et al.</i> (2017)
<b><math>\text{TiO}_2</math>-P25</b>	Lã de quartzo	Degradação do ácido fórmico	Vella <i>et al.</i> (2010)
<b><math>\text{TiO}_2</math>-P25</b>	Monólitos de acetato de celulose	Oxidação n-decano	Da Costa Filho <i>et al.</i> (2017)
<b><math>\text{TiO}_2</math>-P25</b>	Pedra pomes	Desinfecção (inativação de E. coli)	Subrahman yam <i>et al.</i> (2008)

<b>Fotocatalisador</b>	<b>Suporte</b>	<b>Aplicação</b>	<b>Ref.</b>
<b>TiO<sub>2</sub>-tinta de exterior</b>	Tubos de PVC ou vidro; esferas de vidro	Microcistina-LR	Pinho <i>et al.</i> (2015)
<b>TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub></b>	Anéis de vidro	Remoção de compostos orgânicos voláteis	Hernández-Alonso <i>et al.</i> (2006)
<b>TiO<sub>2</sub></b>	Monólitos de acetato de celulose	Degradação de percloroetileno	Lopes <i>et al.</i> (2013)
<b>Ag/TiO<sub>2</sub></b>	Parede catalítica e anéis de vidro	Desinfecção (inativação de <i>E. coli</i> )	Van Grieken <i>et al.</i> (2009)

Fonte: adaptado de Marinho (2017).

Apesar das várias vantagens da fotocatalise heterogênea, esse processo também tem suas desvantagens, como a acessibilidade da superfície do catalisador aos reagentes e fótons e limitações à transferência de massa, devido ao maior comprimento difusional. Portanto, novos fotocatalisadores com alta atividade e resposta à luz visível, e a combinação de nanosorventes com catalisadores podem ser uma boa abordagem para aumentar a atividade catalítica. Além disso, o estudo de novos suportes, preferencialmente porosos, de baixa densidade e com grande capacidade de adsorção a fim de promover um aumento na área superficial e uma diminuição da densidade do catalisador, faz-se necessário, de forma que a retenção do TiO<sub>2</sub> seja efetiva, garantindo-se assim um baixo consumo de energia (BORGES *et al.*, 2016).

Além disso, a configuração do reator é também de extrema importância em relação à eficácia do sistema, sendo que um sistema fotocatalítico, para ser competitivo, deve superar as limitações de transferência de massa e fótons. Desta forma, a utilização do reator em



batelada com fluxo tubular na parte de contato entre os reagentes e a radiação UV, com um caminho de fluxo estreito e controle de temperatura, vazão, agitação e pH, disponível no Laboratório de Transferência de Massa (LABMASSA) pode ser uma boa abordagem para aumentar a transferência de massa e fótons. Tal reator já foi utilizado por Salim *et al.* (2016) na oxidação fotoquímica com radiação UVC e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na descolorização de águas residuárias têxteis, necessitando de 75 min para atingir a descolorização necessária para o descarte imposto pela legislação brasileira.

Como este trabalho tem por objetivo a utilização de polímeros, principalmente esponjas de poliuretano, para serem utilizados como suportes, devido a serem inertes e apresentarem baixa resistência a transferência de massa e de fótons, no tópico seguinte será apresentado uma descrição mais aprofundada dos tipos de suportes poliméricos utilizados em vários trabalhos para a imobilização de fotocatalisadores,

### 2.3.1.3 Tipos de suporte

Como pôde ser visto, a imobilização de partículas nanométricas, como o TiO<sub>2</sub>-P25, que possui tamanho de partícula variando entre 25 e 80 nm devido a presença das fases anatase e rutilo (OHNO *et al.*, 2001), em um suporte adequado pode evitar a exigência de separação dos catalisadores em suspensão de efluentes.

Para que seja considerado adequado e eficiente, o suporte deve apresentar certas características compatíveis com sistema em questão, tais como:

- deve haver forte afinidade entre o fotocatalisador e o suporte para que ocorra uma ancoragem estável (HAN; BAI, 2009);
- a atividade catalítica não deve ser afetada pelo método de fixação escolhido (SHAN *et al.*, 2010);
- apresentar uma elevada área superficial (SERPONE *et al.*, 1986);
- a lixiviação do fotocatalisador da superfície do suporte devido a várias condições de reação deve ser evitada (SINGH *et al.*, 2013);
- deve ter estabilidade contra a degradação por radicais oxidativos fortes gerados pelo fotocatalisador quando sua superfície é irradiada (SHAN *et al.*, 2010).

Dos muitos suportes utilizados, os poliméricos, como os monólitos de acetato de celulose, a fibra sintética presente nas esponjas comerciais e algumas esponjas de poliuretano, que serão utilizados no trabalho, além de apresentarem muitas das características acima destacadas, também

exibem características interessantes que os tornam adequados para serem utilizados como suporte para o fotocatalisador  $\text{TiO}_2$ , já que:

- são materiais quimicamente inertes e mecanicamente estáveis com alta durabilidade (HAN; BAI, 2009);
- sua natureza hidrofóbica lhes dá uma vantagem adicional para pré-concentrar o catalisador na superfície (MAGALHÃES *et al.*, 2011);
- possuem baixo custo e estão prontamente disponíveis (SHAN *et al.*, 2010);
- sendo termoplásticos, possuem propriedades termo suavizantes que aumentam a facilidade de revestimento do  $\text{TiO}_2$  sobre eles por métodos de tratamento térmico simples (SHAN *et al.*, 2010);
- muitos destes têm alta resistência aos raios UV e não sofrem oxidação (SINGH *et al.*, 2013);
- a maioria deles está disponível na faixa de densidade ( $0,9$  a  $2 \text{ g cm}^{-3}$ ) (MAGALHÃES *et al.*, 2011).

O primeiro estudo relatado sobre o uso de um suporte polimérico para o fotocatalisador  $\text{TiO}_2$  foi feito por Tennakone *et al.* (1995), onde o dióxido de titânio foi ancorado em filmes de polietileno (PE) adotando um método simples de tratamento térmico. Desde então, muitos substratos poliméricos foram testados para ancorar o fotocatalisador  $\text{TiO}_2$ . Alguns deles são os seguintes: folhas de polietileno (NASKAR *et al.*, 1998; YU; LANGRIDGE, 2003), películas de polietileno fino (SUNG *et al.*, 2004), esferas de poliestireno (PS) (FABIYI; SKELTON, 2000), esferas de poliestireno expandido (EPS) (MAGALHÃES; LAGO, 2009), microesferas de celulose (NAGAOKA *et al.*, 2002), resinas de polímero fluoroso (SOPYAN *et al.*, 1996), garrafas de politereftalato de etileno (PET) (FOSTIER *et al.*, 2008), grânulos de polipropileno (PP) (HAN; BAI, 2009), fibras de celulose (MOUNIR *et al.*, 2007), tecido de polipropileno (PPF) (HAN; BAI, 2010), cloreto de polivinila (PVC) (CHO; CHOI, 2001), policarbonato (PC), polimetacrilato de metila (PMMA) (LANGLET *et al.*, 2002), acetato de polivinila (PVAc) (BREZOVÁ *et al.*, 1994), poliestireno copoli-4-vinilpiridina (PSP4VP) (MURUGAN; RANGASAMY, 2011), látex de borracha (hidrocarboneto elástico) (SRIWONG *et al.*, 2008) e parileno (ZHIYONG *et al.*, 2008). Uma visão geral das técnicas atuais utilizadas para a imobilização de  $\text{TiO}_2$  em superfícies de polímeros é apresentada na Tabela 7.

Tabela 7 – Técnicas utilizadas para imobilização de TiO<sub>2</sub> em vários polímeros.

<b>Suporte Polimérico</b>	<b>Método de Imobilização</b>	<b>Pré-tratamento da superfície</b>	<b>Ref.</b>
<b>ABS, PS</b>	Sol-gel/ <i>dip-coating</i>	-	Yang <i>et al.</i> (2006)
<b>FEP</b>	Sol-gel/ <i>dip-coating</i>	-	Sisti <i>et al.</i> (2012)
<b>PMMA PEEK PTFE ETFE</b>	Deposição atômica	Lavagem com etanol ou acetona	Kemell <i>et al.</i> (2008)
<b>PC</b>	Pulverização com magnetron DC	-	Tavares <i>et al.</i> (2008b)
<b>PC</b>	Sol-gel/ <i>spin-coating</i>	-	Langlet <i>et al.</i> (2003)
<b>PC</b>	Sol-gel/ <i>dip-coating</i>	Lavagem com detergente e enxágue com 2-propanol e água destilada	Barletta <i>et al.</i> (2014)
<b>PC</b>	Sol-gel/ <i>dip-coating</i>	Pré-tratamento de superfície com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Yaghoubi <i>et al.</i> (2010)
<b>PVDF</b>	Pulverização com magnetron DC	-	Tavares <i>et al.</i> (2008a)
<b>PES</b>	Deposição atômica	-	Petrochenko <i>et al.</i> (2013)

<b>Suporte Polimérico</b>	<b>Método de Imobilização</b>	<b>Pré-tratamento da superfície</b>	<b>Ref.</b>
<b>PET</b>	Sol-gel/ <i>dip-coating</i>	Enxágue com água e secagem	Sánchez <i>et al.</i> (2006)
<b>PET</b>	Pulverização com Magnetron RF	Lavagem com etanol	Awitor <i>et al.</i> (2008)
<b>PMMA PVC PS</b>	Sol-gel/ <i>dip-coating</i>	Pré-tratamento com plasma	Cámara <i>et al.</i> (2014)
<b>PI</b>	Deposição atômica aprimorada por plasma	Lavagem com uma mistura de etanol e água em banho de ultrassom e secagem em atmosfera inerte de nitrogênio a 100 °C	Lee <i>et al.</i> (2009)
<b>PE</b>	Pulverização com Magnetron DC	Pré-tratamento com plasma	Rtimi <i>et al.</i> (2015)
<b>PS</b>	Deposição de fase líquida	Lavagem com uma mistura de etanol e água em banho de ultrassom e enxaguando com água destilada	Dutschke <i>et al.</i> (2003)

Fonte: adaptado de Sadowski *et al.* (2019)

Dos polímeros utilizados como suporte, o poliuretano (PU) do tipo esponja comercial de limpeza pode ser um bom material para ancorar nanopartículas de TiO<sub>2</sub> devido à alta porosidade, baixo custo, facilidade de uso e possibilidade de reutilização. Apesar dessas vantagens, apenas alguns estudos foram feitos utilizando PU como suporte, como exemplo, tem-se o caso de um foto-biorreator retangular utilizando glicose oxidase (GOx) imobilizada em TiO<sub>2</sub> e poliuretano (PU) desenvolvido como um novo método de acoplamento de fotodegradação e processo enzimático. Este método foi testado para remoção de Ácido Laranja 7 (AO7), como

modelo poluente. A alta eficiência de descoloração (> 99%) foi obtida após 22 minutos usando o foto-biocatalizador GOx/TiO<sub>2</sub>/PU. (SHOABARGH *et al.*, 2014).

Outros estudos que utilizam PU são encontrados na literatura, porém na maioria dos casos o fotocatalisador é adicionado na dispersão que formará o polímero. Um exemplo é relatado por Chen *et al.* (2017), onde nanotubos de TiO<sub>2</sub> suportados com dióxido de silício (SiO<sub>2</sub>) foram incorporados na dispersão matriz de poliuretano, formando um composto fotoativo e autolimpante. Entretanto, um dos problemas da utilização de tais compósitos está relacionado com o bloqueio parcial do fotocatalisador pelas moléculas do polímero, o que pode impedir a radiação UV de chegar até as moléculas de TiO<sub>2</sub>. Outro problema é a dificuldade de controlar o tamanho dos poros do polímero em laboratório. Com poros pequenos, a radiação acaba sendo obstruída, o que também diminui a eficiência do processo (KHWANMUANG *et al.*, 2017).

Além da diversidade de materiais utilizados como suporte, diversos métodos de ancoragem tem sido empregados na fabricação de filmes de TiO<sub>2</sub> e outros catalisadores, incluindo métodos químicos e físicos de deposição de vapor, *sputtering* e *dip-coating* (DING *et al.*, 2001; MONTEIRO *et al.*, 2015). Na seguinte sessão algumas dessas técnicas são abordadas.

#### 2.3.1.4 Métodos de imobilização de TiO<sub>2</sub>

O método selecionado para ancorar TiO<sub>2</sub> no suporte afeta drasticamente a atividade fotocatalítica do catalisador, sendo assim, deve ser escolhido de forma apropriada e de acordo com o tipo de suporte e do poluente a ser degradado.

Os métodos *dip-coating* e de tratamento térmico são relatados como as principais técnicas utilizadas para a imobilização de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> nos mais variados tipos de suportes poliméricos (SIVLIM *et al.*, 2012). Essas técnicas não exigem necessariamente calcinação, nem procedimentos e instrumentos complexos. Ambos os métodos também podem ser utilizados em conjunto, principalmente porque a aplicação de tratamento térmico se mostra eficiente após a utilização do método *dip-coating*, quando se leva em conta a temperatura de transição vítrea do material polimérico, visto que o catalisador acaba sendo ligado fisicamente à superfície do material, sem afetar a sua atividade fotocatalítica (SHAN *et al.*, 2010).

O método *dip-coating* tem sido amplamente utilizado por apresentar um custo relativamente baixo e uma aplicabilidade flexível a uma ampla gama de tamanhos e formas dos substratos. Este processo

envolve a imersão do substrato, através de velocidade e tempos de residência controlados, em uma dispersão de partículas coloidais suspensas em movimento browniano dentro de uma matriz fluida (WRIGHT; SOMMERDIJK, 2014).

O método de tratamento térmico é uma prática comum e conveniente para manipular as propriedades físicas de um catalisador para melhorar a atividade catalítica. As propriedades físicas do fotocatalisador desempenham um papel vital no processo de fotodegradação de certos compostos orgânicos. A estrutura cristalina, a área superficial, a porosidade, a microestrutura e outras afetam a atividade fotocatalítica do fotocatalisador  $\text{TiO}_2$  (SHAN *et al.*, 2010).

Tennakone *et al.* (1995) adotaram o tratamento térmico para a imobilização de  $\text{TiO}_2$  em filmes de polietileno para a fotomineralização de fenol. A ideia era manipular as propriedades físicas dos filmes. A forma anatase do  $\text{TiO}_2$  foi colocada uniformemente sobre filmes de polietileno. Uma folha de papel foi colocada acima do filme e passada a  $74\text{ }^\circ\text{C}$ . Investigações indicaram que o  $\text{TiO}_2$  que se imobilizava nos filmes de polietileno era fotocataliticamente ativo e adequado para a mineralização de fenóis. O método de revestimento era simples e, mais importante, os filmes de polietileno suportados podiam ser mantidos submersos abaixo da superfície de tanques, piscinas e até de água corrente durante o tratamento.

No estudo experimental de Fostier *et al.* (2008), o  $\text{TiO}_2$  foi imobilizado em uma superfície transparente de uma garrafa PET. A principal intenção de selecionar esse suporte foi reduzir o custo da tecnologia de tratamento de água *in situ* para uma população isolada em países em desenvolvimento, sem acesso a redes municipais de água. Além disso, uma garrafa PET é feita de um material de baixo custo e está prontamente disponível. Uma suspensão de  $\text{TiO}_2$  foi preparada e aplicada na superfície interna das garrafas. Em seguida, as garrafas foram secas em estufa a  $55\text{ }^\circ\text{C}$  por 20 min.

Fabiyi e Skelton (2000) observaram que à medida que a temperatura sobe gradualmente, da temperatura ambiente para aproximadamente  $150\text{ }^\circ\text{C}$  (a temperatura de transição vítrea), a superfície dos grânulos de poliestireno amacia e fica pegajosa. Essa condição facilita a aderência do  $\text{TiO}_2$  na superfície. Suas descobertas indicaram que a duração do processo de tratamento térmico determina o tamanho final dos grânulos. Uma duração prolongada de aquecimento resultou em um menor tamanho de grânulo. Além disso, eles não observaram qualquer degradação visível nas esferas de poliestireno, indicando a alta estabilidade mecânica das esferas. Concluiu-se que materiais

termoplásticos apresentam uma menor chance de serem degradados pela radiação UV.

Além da escolha do método adequado para a imobilização do catalisador nos diversos suportes, também é importante considerar a utilização de aditivos no preparo dos filmes. A adição desses aditivos pode permitir a formação de ligações químicas mais fortes entre o suporte e o catalisador, ou então auxiliar na dispersão das partículas de TiO<sub>2</sub> no meio, evitando que sejam formados aglomerados, e tornando o filme mais homogêneo. Na próxima sessão são apresentados alguns tipos de aditivos utilizados no processo de imobilização de compostos de interesse em suportes inertes.

### 2.3.1.5 Uso de aditivos na imobilização do catalisador

#### 2.3.1.5.1 *Glutaraldeído*

Um dos agentes mais utilizados para promover ligações químicas entre cadeias poliméricas e catalisadores, é o Glutaraldeído (GL), um agente barato, facilmente encontrado e capaz de formar ligações covalentes. Os aldeídos são extremamente reativos e são normalmente utilizados como reticulantes para produzir polímeros tridimensionais com alta massa molar (SCHIO *et al.*, 2019). Schio *et al.* (2019) estudaram a imobilização de quitosana em espumas de poliuretano (PU) para produzir um compósito adsorvente, utilizando Glutaraldeído como agente reticulante cruzada. No processo, foi formado primeiramente uma solução de quitosana ligada com Glutaraldeído. Posteriormente, a solução foi adicionada na matriz polimérica formadora do PU. O composto formado foi agitado durante 15 min a 50 °C, sendo seco a temperatura ambiente por 24 hs. Os resultados indicaram que o Glutaraldeído promoveu a reticulação via adição nucleofílica de sua carbonila à amina da quitosana.

#### 2.3.1.5.2 *Ácido Cítrico*

Outro agente reticulante muito utilizado para formar ligações cruzadas é o Ácido Cítrico (AC), um ácido orgânico tricarboxílico fraco presente na maioria das frutas, sobretudo em cítricos como o limão e a laranja. Pereira (1997) relata a produção de hidrogéis de poli(álcool vinílico) utilizando Ácido Cítrico como agente reticulante a uma temperatura de 120 °C, ocorrendo uma reação de esterificação entre o polímero e o ácido. Já Comí *et al.* (2017) estudaram as interações não covalentes entre o Ácido Cítrico e poliuretano, objetivando a preparação de redes de polímeros maleáveis com propriedades adaptativas únicas. A síntese de elastômeros de poliuretano supramolecular é obtida usando a

abordagem de ligação cruzada não covalente pós-sintética baseada em interações iônicas de ligação de hidrogênio. As redes iônicas são formadas entre os grupos amino terciários do poliuretano e as moléculas pequenas do ácido orgânico. Os polímeros obtidos possuem algumas características promissoras quanto à dissipação de energia através do estresse, propriedade de regeneração de forma, bem como capacidade de reciclagem, reconfiguração e auto-recuperação. Meilert *et al.* (2005) retratam a fixação de  $\text{TiO}_2$  em uma superfície de algodão utilizando Ácido Cítrico como espaçador químico, anexado ao tecido por uma ligação éster, com o objetivo de desenvolver um tecido com propriedades de auto limpeza. A deposição de  $\text{TiO}_2$  na superfície têxtil de algodão não é homogênea devido à superfície irregular dos tecidos utilizados. O revestimento de  $\text{TiO}_2$  consistiu em camadas transparentes, sendo o espaçador utilizado para fixar o  $\text{TiO}_2$  nos grupos hidroxila da celulose. A temperatura de cura utilizada durante a esterificação foi de 210 °C aplicada por 10 min. A atividade de autolimpeza do tecido impregnado com dióxido de titânio foi avaliada para duas amostras de tecido contendo manchas de vinho e café dentro de um período de irradiação de luz de 24 h. A ação de autolimpeza demonstrou-se apenas parcialmente eficaz para reduzir a sujidade, não a eliminando completamente.

### 2.3.1.5.3 Alginato de Sódio

Alginato de Sódio (ALG) é o sal de sódio do ácido algínico e forma uma goma quando extraído das paredes celulares das algas castanhas. É usado pela indústria de alimentos para aumentar a viscosidade e como emulsificante. Também é usado em tabletes contra a indigestão e na preparação de moldes em odontologia. Mihailović *et al.* (2010) estudaram a funcionalização de tecidos de poliéster com Alginato de Sódio e  $\text{TiO}_2$ , objetivando criar um nanocompósito têxtil multifuncional com um bom nível de proteção UV e atividade antibacteriana. A abundância de grupos carboxílicos existentes nos alginatos tornam esse biopolímero em um potencial modificador das superfícies de fibras têxteis, fornecendo locais adicionais para ligação dos nanocompósitos de  $\text{TiO}_2$ , melhorando a eficiência de ligação entre o  $\text{TiO}_2$  e o tecido de PES. O nível de proteção UV foi verificado pelo fator de proteção UV (UPF) de tecidos de poliéster. A atividade antibacteriana de tecidos de poliéster modificado foi testado contra bactéria Gram-negativa *Escherichia coli*. A atividade fotocatalítica das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  depositadas nos tecidos de poliéster foi testada pela eficiência de degradação do azul de metileno como composto modelo em solução aquosa. O tecido de poliéster modificado exibiu uma excelente atividade antibacteriana e elevada



eficiência de proteção UV, mesmo após cinco ciclos de lavagem, indicando uma excelente durabilidade. A fotodegradação total do azul de metileno foi alcançada após 24 h de iluminação UV e essa habilidade foi preservada e melhorada após dois ciclos consecutivos.

#### 2.3.1.5.4 Triton X

O Triton X (TX) ou polietilenoglicol p-1,1,3,3-tetrametilbutil-fenil éter é um surfactante e emulsificante não-iônico viscoso frequentemente utilizado em aplicações bioquímicas para solubilizar proteínas. É considerado um detergente relativamente suave, não desnaturante, e é utilizado na lise de células para extrair proteínas e organelas celulares. Na fotocatalise heterogênea, mais especificamente no desenvolvimento de suportes impregnados com  $\text{TiO}_2$ , o Triton X é utilizado como um dispersante, evitando a agregação de nanopartículas na suspensão, além de ser seletivo para metais de transição como Hg(II), As(III), Pb (II) e Fe (III), o que pode auxiliar a fotocatalise heterogênea, na oxidação de As(III) para As(V), visto que a transferência de massa é facilitada quando o suporte é imobilizado com  $\text{TiO}_2$  com o auxílio do Triton X (ATHANASIOU *et al.*, 2014).

Liu *et al.* (2018) relataram o desenvolvimento e otimização da formulação de uma suspensão contendo  $\text{TiO}_2$  processável a baixa temperatura, adequada para impressão em tela e revestimento por pulverização, objetivando a aplicação em processos de fabricação de substratos flexíveis de plástico e tecido. O trabalho observou a deposição e processamento suaves de camadas de  $\text{TiO}_2$  em substratos de vidro a 150 °C. Uma eficiência de 4,3% foi alcançada para a impressão serigráfica e 2,5% para o revestimento por pulverização. O Triton X foi selecionado como surfactante na ordem de dispersar o pó de  $\text{TiO}_2$  mesoporoso na suspensão formada, também agindo como um ligante entre a superfície de vidro e o  $\text{TiO}_2$ .

## 2.4 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS

Normalmente, estudo de otimização envolvem a variação de um parâmetro e mantem os outros parâmetros constantes. Porém tal metodologia é, frequentemente, considerada uma prova exaustiva e dispendiosa, já que envolve um número grande de experimentos e por consequência, um maior consumo de reagentes. No entanto, o planejamento estatístico de experimentos fornece uma abordagem mais fácil e igualmente eficiente para otimizar várias variáveis operacionais, principalmente quando se deseja melhorar um processo com muitos

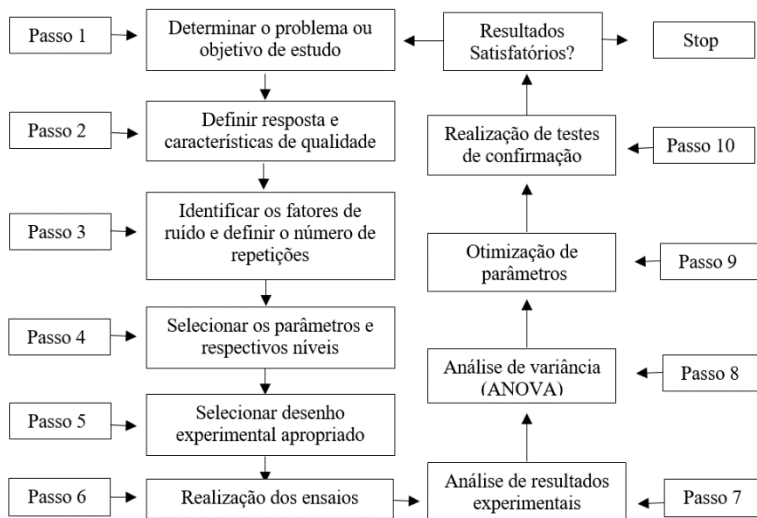
fatores de influência e com diversos níveis, já que permitem melhor entender as variáveis em separado, assim como suas interações e graus de influência nas respostas de interesse (PUNDIR *et al.*, 2018).

Os métodos de planejamento experimental frequentemente aplicados incluem o método fatorial (AKBARI *et al.*, 2019), mistura (RAHMAN *et al.*, 2019), metodologia de superfície de resposta (GÖNEN; AKSU, 2008; SHARMA *et al.*, 2009) e método de Taguchi (DANESHVAR *et al.*, 2007). A técnica de otimização de Taguchi é uma disciplina de otimização única e poderosa que permite otimização com um número mínimo de experimentos. O projeto experimental Taguchi reduz custos, melhora a qualidade e fornece soluções robustas de design. As vantagens do método de Taguchi sobre os outros métodos são que vários fatores podem ser otimizados simultaneamente e mais informações quantitativas podem ser extraídas de menos ensaios experimentais (PUNDIR *et al.*, 2018).

#### 2.4.1 Método de Taguchi

A fim de otimizar os experimentos, qualidade e custo, o método de Taguchi fornece uma abordagem simples, eficiente e sistemática (YANG; TARNG, 1998). Uma possível metodologia, ou ordem, que satisfaz o método é a apresentada na Figura 6.

Figura 6 – Fluxograma da metodologia de Taguchi.



Fonte: adaptado de Moita (2007).

É um método de planeamento de experimentos, em que apenas uma fração do número total de combinações das variáveis de entrada é contabilizado, permitindo otimizar o tempo e os recursos utilizados nos testes (YUIN WU, 2000). Taguchi não definiu uma estratégia fixa de aplicação do método, apenas sugere o procedimento necessário a ser seguido, de acordo com uma determinada ordem. Inicialmente, é necessário determinar qual o objetivo de estudo, bem como a resposta a ser otimizada (passo 1).

O segundo passo é decidir qual a característica de qualidade que melhor se adequa tanto à resposta selecionada como ao estudo a concretizar (Equações 17 a 19).

Existem três tipos de características relativas à qualidade:

- quanto maior melhor (*the higher the better*), quando o objetivo é maximizar a resposta;

$$\frac{S}{R_h} = -10 \times \log \left( \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{y_i^2} \right) \quad (17)$$

- quanto menor melhor (*the lower the better*), quando o objetivo é minimizar a resposta;

$$\frac{S}{R_s} = -10 \times \log \left( \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i^2 \right) \quad (18)$$

- nominal melhor (*the nominal the better*), quando o objetivo é obter uma resposta alvo e basear a razão sinal-ruído somente nas médias e em desvios padrão;

$$\frac{S}{R_n} = -10 \times \log \left( \frac{\bar{y}^2}{\sigma_y^2} \right) \quad (19)$$

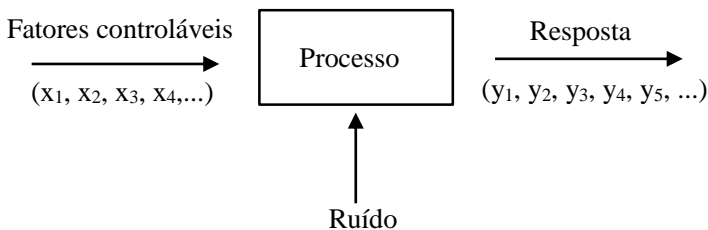
Onde  $\bar{y}$  é a média dos dados observados,  $\sigma^2$  é a variância de  $y$ ,  $n$  é o número de observações e  $y_i$  são os dados observados.

O terceiro passo consiste em identificar os fatores de ruído (fatores impossíveis de controlar) que possam ter no sistema um impacto negativo relativo ao rendimento ou à qualidade. Existem três tipos de ruído: i) o ruído externo refere-se a fatores ambientais como temperatura ou umidade, que podem prejudicar as funções do produto; ii) o ruído interno entende-se como as alterações que ocorrem na deterioração do produto durante o armazenamento, podendo ser causado por atrito ou por

desgaste, e iii) o ruído unidade a unidade, referindo-se às diferenças entre produtos devido a imperfeições no processo de fabrico (YUIN WU, 2000).

Depois da identificação dos fatores de ruído, é importante identificar os parâmetros de funcionamento com um efeito significativo sobre a resposta (passo 4). Os parâmetros de controle são aqueles que serão alterados e controlados (Figura 7). É necessário definir níveis para cada um destes parâmetros, níveis esses que irão definir o número de ensaios a realizar (MOITA, 2007).

Figura 7 – Esquema representativo da influência dos fatores controláveis e de ruído no resultado de um ensaio para obtenção de um produto.



Fonte: adaptado de Taguchi e Organization (1986).

O próximo passo, quinto no procedimento, é a seleção da matriz ortogonal de experiências e a definição do processo de análise de dados. Esta matriz deve satisfazer o número de graus de liberdade suficiente para todos os parâmetros, e respetivos níveis, em estudo. É possível escolher uma matriz proposta por Taguchi e que satisfaça as necessidades do problema (MOITA, 2007).

No ponto 6 do desenvolvimento do método efetuam-se os ensaios determinados pela matriz ortogonal e o registro dos resultados. Se possível, as condições de ensaio devem ser feitas aleatoriamente, de forma a evitar a influência das condições da configuração da montagem experimental. Havendo repetições de experiências é necessário escolher uma das seguintes opções: replicação ou repetição (MOITA, 2007).

Após a realização dos ensaios, determina-se a regulação paramétrica ótima. O método de Taguchi utiliza uma medida estatística, chamada quociente ou razão de sinal ruído (S/R), para analisar os resultados (passo 7). Este quociente só é utilizado quando existem repetições no planeamento de ensaios, o que permite encontrar os parâmetros de controle que maximizam, minimizam ou centram os resultados num valor alvo, dependente da característica de qualidade escolhida, e ainda, escolher a configuração para que os parâmetros de

ruído apresentem os melhores resultados. Quanto maior for a relação sinal/ruído, melhor o resultado (YUIN WU, 2000).

O oitavo passo consiste na aplicação da análise de variância, que permite conhecer qual o peso de cada um dos parâmetros de entrada na variação dos mesmos à saída. Após encontrada a configuração paramétrica ideal e a previsão da resposta a essa configuração (passo 9), é necessário efetuar um ensaio de confirmação (passo 10) (MONTGOMERY, 2000).

Finalmente, se os resultados forem satisfatórios dá-se por terminada a análise com o método de Taguchi. Caso contrário, é necessário voltar ao primeiro passo da metodologia.

O método de Taguchi ganhou muita popularidade na engenharia e na comunidade científica devido à sua fácil implementação por utilizadores com pouco conhecimento estatístico (MONTGOMERY, 2000).

## 2.5 ESTADO DA ARTE E INOVAÇÃO DO TRABALHO

### 2.5.1 Estado da arte

A contaminação de ambientes aquáticos por metais tornou-se uma grande ameaça devido à sua alta toxicidade para organismos vivos, incluindo seres humanos. Entre os metais presentes nas águas residuárias, o cádmio, o chumbo, o cobre, o zinco, o cromo e o arsênio são considerados poluentes de alta prioridade devido à sua toxicidade.

Portanto, nos laboratórios do grupo LABSIN/LABMASSA existem diversos trabalhos publicados e em desenvolvimento envolvendo a remoção destes metais de ambientes aquáticos, principalmente devido ao grande número de fontes de contaminação, como é o caso das indústrias de refino de petróleo, fabricação de baterias, chapeamento, mineração, galvanoplastia, processamento de metais, têxtil, curtimento de couro, tintas, pesticidas e produtos de pigmentos. Portanto, existe a necessidade de desenvolver processos viáveis, ecoeficientes e ambientalmente amigáveis, capazes de remover esses metais perigosos dos ambientes aquáticos.

Hackbarth *et al.* (2015) estudaram a bio sorção e des sorção de efluentes contendo íons de cádmio ( $Cd^{2+}$ ), cobre ( $Cu^{2+}$ ), chumbo ( $Pb^{2+}$ ) e zinco ( $Zn^{2+}$ ) utilizando a alga *P. canaliculata* (*Phaeophyceae*) dopada com sódio como um trocador de cátions natural empacotada em um sistema de coluna de bio sorção contínua. Feisther *et al.* (2019) avaliaram a utilização de resíduos folhares de citronela, capim-limão, palmarosa e eucalipto provenientes do processo de extração de óleos essenciais para

serem utilizados como biossorbentes de íons cádmio ( $\text{Cd}^{2+}$ ), chumbo ( $\text{Pb}^{2+}$ ) e níquel ( $\text{Ni}^{2+}$ ) a partir de uma solução aquosa. Girardi *et al.* (2014) investigaram a capacidade de troca de cátions da micro-alga *Pelvetia canaliculata* (Linnaeus) para a remoção de cobre ( $\text{Cu}^{2+}$ ) e zinco ( $\text{Zn}^{2+}$ ) de soluções aquosas utilizando um sistema em batelada. Hackbarth *et al.* (2016) estudaram uma estratégia de tratamento para águas residuárias de eletrodeposição contendo altas quantidades de cromo hexavalente e trivalente e ferro residual. A macroalga parda *Pelvetia canaliculata* foi utilizada como doadora de elétrons naturais para a redução de Cr(VI) para Cr(III) em pH ácido, e como um trocador catiônico natural para sequestro de ferro e cromo trivalente. A estratégia adotada para o tratamento de efluentes envolveu a redução de Cr(VI) para Cr(III) utilizando a macroalga como doadora de elétrons e a precipitação do cromo trivalente e do ferro em pH 8,5.

Como pode ser percebido, a maioria dos trabalhos do grupo envolve a remoção de metais utilizando biossorção, porém a forma trivalente de arsênio apresenta elevada mobilidade em ambientes aquáticos e necessita de um passo prévio de oxidação a arsênio pentavalente para então ser eficientemente removida. Nos laboratórios do grupo LABSIN/LABMASSA, trabalhos envolvendo oxidação haviam sido previamente realizados por Salim *et al.* (2016), porém na descolorização de efluentes têxteis, através de um sistema fotoquímico de oxidação UVC/ $\text{H}_2\text{O}_2$ . Os ensaios de oxidação fotoquímica foram realizados em um foto-reator em escala laboratorial, onde um tubo de borossilicato está associado a um tubo de quartzo concêntrico interno preenchido com uma lâmpada UVC (6 W).

Portanto, este trabalho é o primeiro envolvendo um estudo sobre o metalóide arsênio a ser realizado nos laboratórios do grupo LABSIN/LABMASSA.

Apesar de existirem diversos métodos de tratamentos utilizados na remoção de arsênio de ambientes aquáticos, incluindo precipitação química e eletroquímica, processos de oxidação, troca iônica, separação por membranas, flotação, extração por solventes, evaporação, adsorção e fitorremediação, como demonstrado anteriormente na Figura 4, a maioria envolve a oxidação prévia da forma de arsênio trivalente para a pentavalente. Entre as tecnologias de oxidação química, os processos oxidativos avançados (POAs) se destacam frente aos demais por ser um processo sustentável, uma vez que eles não geram subprodutos tóxicos e não requerem grande quantidade de reagentes (LESCANO *et al.*, 2012).

Analisando-se os trabalhos existentes de fotocatalise heterogênea aplicada na oxidação de As(III) a As(V), percebe-se que a maioria utiliza

TiO<sub>2</sub> como fotocatalisador e em suspensão, conforme demonstrado na Tabela 5, já que assim tem-se uma minimização das resistências de transferência de massa e de fótons. No entanto, este método apresenta algumas desvantagens importantes, como a turbidez causada por nanopartículas dispersas que limitam a profundidade de penetração da luz UV (HAN; BAI, 2010), dificultando a recuperação do catalisador após a reação de oxidação, tendo-se a necessidade de uma etapa posterior de filtração passo para remover o catalisador restante (KAHRU; DUBOURGUIER, 2010). Para evitar esses problemas, filmes de TiO<sub>2</sub> podem ser aplicados em diferentes tipos de substratos inertes, eliminando a necessidade de uma etapa de pós-filtração e aumentando a durabilidade do catalisador (MARINHO *et al.*, 2018).

Pode-se perceber pela Tabela 6 anteriormente demonstrada, que diversos tipos de materiais são utilizados como suporte, como é o caso de monólitos de cerâmica natural (AVILA *et al.*, 2002), malha de aço (RAMASUNDARAM *et al.*, 2016), placas de vidro liso (HIR *et al.*, 2017), monólitos de acetato de celulose (DA COSTA FILHO *et al.*, 2017; LOPES *et al.*, 2013), esferas de vidro (PINHO *et al.*, 2015), parede catalítica (VAN GRIEKEN *et al.*, 2009) e lâ de quartzo (VELLA *et al.*, 2010). Porém, em nenhum destes casos a fotocatalise heterogênea foi utilizada na oxidação de As(III) a As(V).

Dos trabalhos que se destacam na oxidação de As(III) a As(V) com TiO<sub>2</sub> suportado tem-se como exemplo Ferguson *et al* (2005), que utilizaram esferas de vidro revestidas com TiO<sub>2</sub> para oxidação As(III) em fluxo contínuo, em uma matriz de água subterrânea sintética. Fostier *et al.* (2008) utilizaram garrafas PET (polietileno tereftalato) como suporte para imobilizar TiO<sub>2</sub>, de modo a tratar águas contaminadas com As(III) em locais remotos na presença de luz solar natural e sal de ferro. Já Marinho (2017) utilizaram um fotoreator anular empacotado com anéis de vidro com TiO<sub>2</sub> imobilizado através de dip-coating e com a adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para oxidar As(III) presente em soluções aquosas.

No entanto, apesar das várias vantagens, quando se utiliza o catalisador suportado, os processos fotocatalíticos heterogêneos também são conhecidos por limitar a transferência de massa entre os poluentes presentes na fase líquida e a superfície do catalisador, bem como a transferência de fótons. Desta forma, o suporte escolhido deve apresentar forte afinidade com o fotocatalisador para que ocorra uma ancoragem estável (HAN; BAI, 2009), ter uma elevada área superficial (SERPONE *et al.*, 1986) e permitir a passagem da radiação (SHAN *et al.*, 2010). Dos muitos materiais utilizados como suporte, a fibra sintética verde presente nas esponjas de louças e as esponjas de poliuretanos encontradas nos

comércios em geral e em acabamentos de automóveis (demonstradas na seção Materiais e Métodos), além de serem baratas e facilmente encontradas, também são materiais altamente porosos, quimicamente inertes e mecanicamente estáveis, o que lhes dá uma vantagem adicional para serem utilizadas como suporte para o  $\text{TiO}_2$  na fotocatalise heterogênea. Como tais materiais são termoplásticos, pode-se explorar a temperatura de transição vítrea dos mesmos, de modo a se inserir o  $\text{TiO}_2$  entre as cadeias dos polímeros através da aplicação de um tratamento térmico em tal temperatura devido a mobilidade adquirida pelas cadeias dos polímeros na fase vítrea (SHAN *et al.*, 2010).

Apesar dessas vantagens, apenas alguns estudos foram feitos utilizando alguns destes materiais como suporte. Shoaebargh et al. testaram um foto-biorreator retangular usando glicose oxidase (GOx) imobilizada em  $\text{TiO}_2$  e poliuretano (PU) desenvolvido como um método de acoplamento de fotodegradação e processo enzimático para a degradação do alaranjado ácido 7 (AO7). Porém, na imobilização do  $\text{TiO}_2$  na superfície do PU, não foi aplicado um método de otimização do processo de impregnação. Foi apenas utilizado um método em que a suspensão contendo  $\text{TiO}_2$  foi vertida no PU a 70 °C e deixada a secar à temperatura mencionada durante 5 h. A referência de onde foi retirado este método de imobilização não está disponível no artigo. Além do mais não foi estudada a temperatura de transição vítrea do material, sendo apenas aplicada a temperatura de secagem de 70 °C sem justificativa do porquê. O Foco principal do trabalho dos autores foi mesmo o desenvolvimento de um método de imobilização da glicose oxidase no  $\text{TiO}_2$ /PU. Além do mais que a esponja comercial utilizada no artigo não é igual a nenhum material utilizado no presente trabalho, já que aquela apresenta 500  $\mu\text{m}$  de diâmetro de poro, o que acaba limitando a passagem de fótons. A espuma do presente trabalho que apresentou melhores resultados (espuma cinza de acabamentos de automóveis - FPU) apresenta 2 mm de diâmetro de poros e através de testes de actinometria, percebe-se que o fluxo de fótons no reator anular é praticamente o mesmo do que quando não é utilizado suporte.

Portanto, os materiais a fibra sintética verde presente nas esponjas de louças e as esponjas de poliuretanos encontradas nos comércios em geral e em acabamentos de automóveis que serão testados como suportes no presente trabalho devido a suas características convergentes com o processo de fotocatalise heterogênea, não foram utilizadas em nenhum trabalho para a ancoragem de  $\text{TiO}_2$  para serem utilizadas na oxidação fotocatalítica de As(III).



Outro fator inovador do presente trabalho é a utilização de aditivos químicos na suspensão de imobilização contendo o  $\text{TiO}_2$  para auxiliar a dispersão das nanopartículas no meio e no grau de adesão do filme de catalisador com os suportes testados.

O Glutaraldeído já foi estudado por Schio *et al.* (2019) a imobilização de quitosana em espumas de poliuretano (PU) para produzir um compósito adsorvente, utilizando Glutaraldeído como agente de ligação cruzada. O Ácido Cítrico foi empregado por Comí *et al.* (2017) na preparação de redes de polímeros maleáveis com propriedades adaptativas únicas. A síntese de elastômeros de poliuretano supramolecular é obtida usando a abordagem de ligação cruzada não covalente pós-sintética baseada em interações iônicas de ligação de hidrogênio. O Alginato de Sódio foi utilizado por Mihailović *et al.* (2010) na funcionalização de tecidos de poliéster com  $\text{TiO}_2$ , objetivando criar um nanocompósito têxtil multifuncional com um bom nível de proteção UV e atividade antibacteriana. Já o Triton X foi utilizado por Liu *et al.* (2018) otimização da formulação de uma suspensão contendo  $\text{TiO}_2$  processável a baixa temperatura, adequada para impressão em tela e revestimento por pulverização, objetivando a aplicação em processos de fabricação de substratos flexíveis de plástico e tecido.

Portanto, não foi encontrado nenhum trabalho utilizando tais aditivos visando o desenvolvimento de um método de imobilização de  $\text{TiO}_2$  nos materiais estudados neste trabalho.

Trabalhos com a utilização de ponteira ultrassônica para a dispersão das partículas de  $\text{TiO}_2$  na suspensão de imobilização no momento em que é realizado o *dip-coating* para também fornecer energia necessária para que se obtenha um maior grau de adesão entre a superfície da estrutura e o catalisador não foram encontrados.

### **2.5.2 Inovação do trabalho**

O presente trabalho, pretende estudar materiais poliméricos, baratos e fáceis de se encontrar, que possuem características ideais para serem utilizados como estruturas para a imobilização de  $\text{TiO}_2$  e também em um processo de fotocatalise heterogênea. A fibra sintética verde presente nas esponjas de louças, as esponjas de poliuretano comerciais e presentes em acabamento de automóveis, utilizadas no trabalho são materiais inertes, que apresentam elevada área superficial, são mecanicamente estáveis, hidrofóbicos, possuem estabilidade contra a degradação por radicais oxidativos e possuem alta resistência aos raios UV. Destes três materiais estudados, o que apresentar uma maior afinidade com o  $\text{TiO}_2$ , uma menor taxa de lixiviação e menor resistência

a transferência de massa e de fótons, será utilizado no desenvolvimento de um método inovador de imobilização de  $\text{TiO}_2$ , que visa estudar a influência de parâmetros como a concentração de  $\text{TiO}_2$  na suspensão de imobilização, o efeito dos aditivos Glutaraldeído, Ácido Cítrico, Triton X e Alginato de Sódio e também de suas concentrações, além de avaliar o efeito da utilização de sonicação acústica. Devido ao grande número de fatores de influência, optou-se por aplicar um método de planejamento experimental para otimizar o processo de imobilização de  $\text{TiO}_2$ , objetivando obter uma maior massa de  $\text{TiO}_2$  aderida ao suporte, uma maior formação de  $\text{As(V)}$  em reações de oxidação, uma menor perda de catalisador por lixiviação e um maior número de ciclos de reúso do suporte com  $\text{TiO}_2$  imobilizado desenvolvido.

Portanto, além de utilizar materiais poliméricos muito pouco utilizados na literatura e selecionar o melhor deles, será desenvolvido ainda um método de imobilização de  $\text{TiO}_2$  otimizado, contando ainda com a avaliação dos parâmetros que mais influenciam tal processo.

O suporte com  $\text{TiO}_2$  imobilizado com as características ótimas será testado no reator anular utilizado previamente por Salim *et al.* (2016), porém com a utilização de uma lâmpada UVA na oxidação de  $\text{As(III)}$  a  $\text{As(V)}$ . Devido ao seu *design* o reator tubular, fornece radiação uniforme longitudinalmente, apenas com variação da intensidade luminosa na direção radial, devido a distância da lâmpada. Porém, o diâmetro do reator é pré-determinado de modo que a perda radial de fótons seja mínima, além de possuir coletores parabólicos espelhados que visam a melhor distribuição da radiação. Sendo assim, devido ao seu volume e *design*, uma maior densidade de fluxo de fótons absorvidos ( $\text{Einstein m}^{-3} \text{s}^{-1}$ ) é obtida, aumentando substancialmente as reações fotoquímicas.

Outro fator muito pouco avaliado nos estudos que envolvem a imobilização de  $\text{TiO}_2$  em suportes inerte, é o grau de lixiviação do catalisador, já que se a massa de  $\text{TiO}_2$  perdida para o meio reativo for grande, outro problema é criado, já que o material é tóxico em concentrações acima de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  (KAHRU; DUBOURGUIER, 2010). Portanto, o grau de lixiviação do catalisador será um dos principais fatores avaliados no presente trabalho.

A possibilidade de reúso do suporte imobilizado com  $\text{TiO}_2$  também é estudada, já que assim tem se uma redução no uso de reagentes e uma diminuição de custos.

Devido a morfologia e mecânica do suporte com  $\text{TiO}_2$  imobilizado desenvolvido, o mesmo poderá ser adaptado a forma de outros reatores, inclusive com utilização da radiação solar, desde que a densidade do fluxo

de fótons seja suficiente, além de poder ser testado na fotooxidação de outros contaminantes metálicos, orgânicos e até de fármacos emergentes.



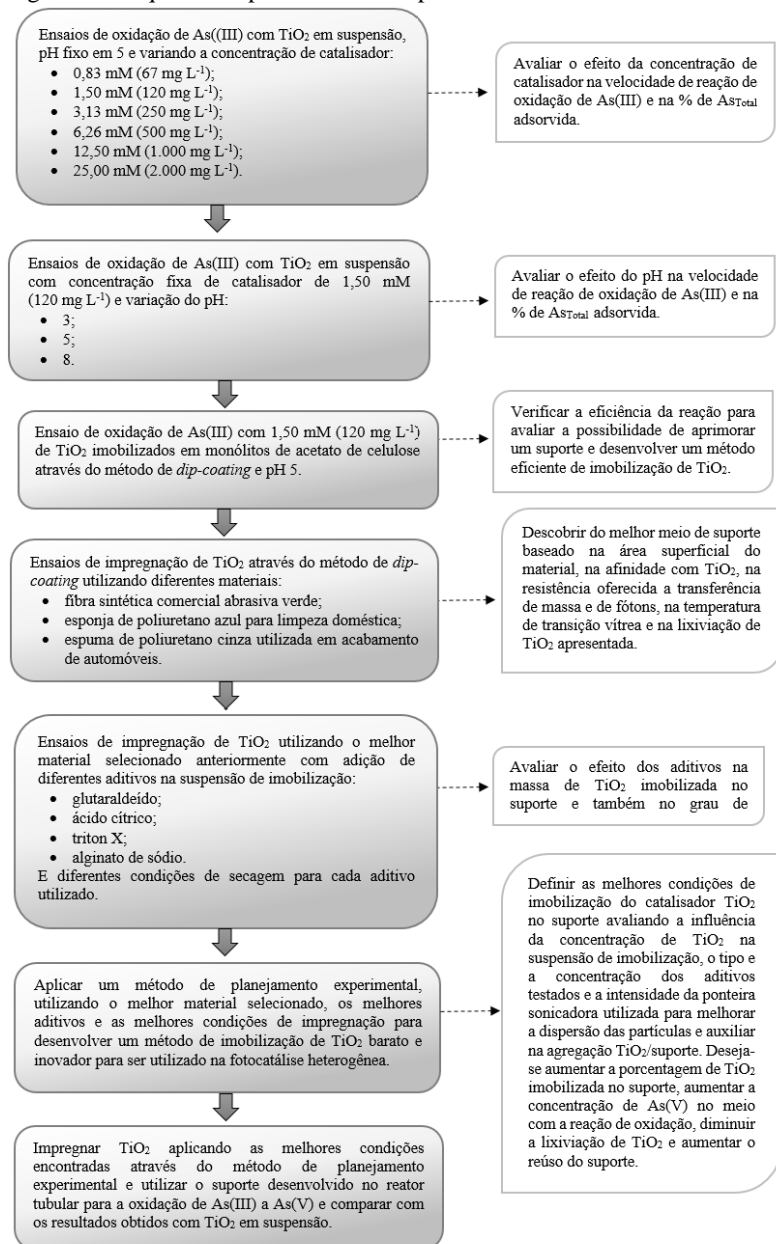
### **3 MATERIAIS E MÉTODOS**

Este tópico tem por objetivo apresentar os procedimentos empregados, bem como os materiais e equipamentos utilizados para o desenvolvimento do trabalho.

Os ensaios experimentais foram realizados no Laboratório de Transferência de Massa – LABMASSA, situado no Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

Para facilitar o entendimento do trabalho, esquematizou-se na Figura 8, o fluxograma do procedimento experimental.

Figura 8 – Esquema do procedimento experimental utilizado.



Fonte: o autor.

### 3.1 MATERIAIS

#### 3.1.1 Reagentes

Todos os reagentes químicos utilizados nas reações de oxidação, preparo das soluções padrão, métodos colorimétricos e de detecção, curvas de calibração, no preparo dos suportes e na limpeza dos materiais estão listados na Tabela 7.

Tabela 7 – Descrição dos reagentes utilizados.

Reagentes	Fórmula	M.M.	Pureza	Fabricante
Arsenito de Sódio	$\text{NaAsO}_2$	129,9	98 %	Vetec
Padrão de Arsênio(V)	$\text{As}_2\text{O}_5$	229,8	99 %	Sigma-Aldrich
Aeroxide P25	$\text{TiO}_2$	79,9		Degussa - Evonick
Nitrato de Níquel	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	290,8	99 %	Dinâmica
Ácido Ascórbico P.A.	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	176,1	99 %	Vetec
Molibdato de Amônio P.A.	$(\text{NH}_4)_6\text{MO}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1235,9	83 %	Qhemis
Ácido Sulfúrico P.A.	$\text{H}_2\text{SO}_4$	98,1	97 %	Química Moderna
Ácido Nítrico P.A.	$\text{HNO}_3$	63,0	65 %	Neon
Hidróxido de Sódio P.A.	$\text{NaOH}$	40,0	97 %	Lafan
Triton X-100 (TX)	$(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}$	647,0	100 %	Dinâmica
Glutaraldeído (GL) P.S.	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$	100,1	25 %	Vetec
Ácido Cítrico (AC) P.A.	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	210,1	99 %	Nuclear
Alginato de Sódio (ALG) P.A.	$(\text{NaC}_6\text{H}_7\text{O}_6)_n$	198,1	98 %	Vetec
Sulfato de Amônio P.A.	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	132,1	99 %	Dinâmica
Peróxido de Hidrogênio P.A.	$\text{H}_2\text{O}_2$	34,0	35 %	Lafan
Cloreto Férrico P.A.	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	270,3	97 %	Vetec

Reagentes	Fórmula	P.M.	Pureza	Fabricante
<b>Ácido Oxálico P.A.</b>	$H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$	126,1	98 %	Neon
<b>Ácido Acético Glacial P.A.</b>	$C_2H_4O_2$	60,0	100 %	Synth
<b>1,10-Fenantrolina</b>	$C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$	198,2	99 %	Dinâmica
<b>Acetato de Amônio P.A.</b>	$C_2H_7NO_2$	77,1	98 %	Dinâmica
<b>Detergente Derquim LM 01</b>	---	---	---	Panreac Química

Fonte: o autor.

Segundo o fabricante, o fotocatalisador dióxido de titânio ( $TiO_2$ ) utilizado nos experimentos apresenta em sua forma cristalina 80% de anatase e 20% de rutilo. Através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) descobriu-se que as partículas de  $TiO_2$  possuem formato esférico e diâmetro médio de aproximadamente 25 nm com área superficial de  $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Segundo Singh *et al.* (2003), o mesmo material apresenta uma densidade de  $3,5 \text{ g mL}^{-1}$  e um  $pH_{PCZ}$  de 6,5.

### 3.1.2 Reatores fotoquímicos

#### 3.1.2.1 Reator tubular

Os experimentos de oxidação de As(III) com o fotocatalisador em suspensão, para testar os efeitos da variação de massa do mesmo e também do pH do sistema, assim como parte dos experimentos com  $TiO_2$  suportado foram realizados em um protótipo de reator tubular em escala laboratorial (Figura 9). O reator utilizado foi o mesmo empregado por Salim *et al.* (2016), porém com radiação UVA. Para testar a eficiência da oxidação de As(III) em suspensão e principalmente para o desenvolvimento e testes do suporte imobilizado com  $TiO_2$ , o reator é adequado, já que fornece radiação uniforme longitudinalmente, apenas com variação da intensidade luminosa na direção radial, devido a distância da lâmpada.

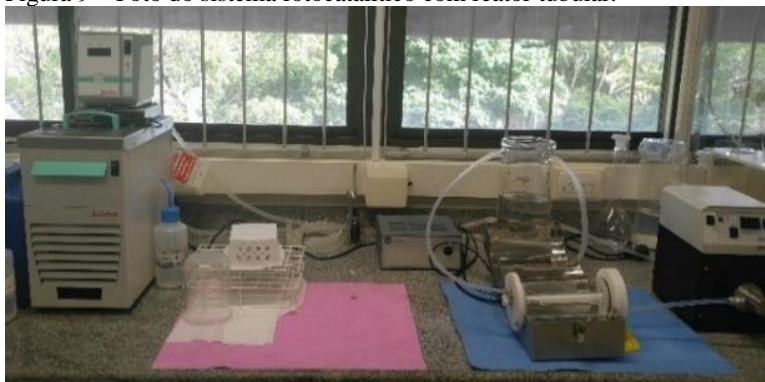
A instalação compreende:

- i. uma bomba de engrenagem (Ismatec, modelo BVP-Z);
- ii. um reservatório de vidro cilíndrico equipado com uma camisa de resfriamento acoplada a um banho termostático refrigerado (Julabo modelo F12-ED);
- iii. um agitador magnético (CAT modelo M5);



- iv. um medidor de pH e temperatura (AZ®, modelo 86505);
- v. um tubo de borossilicato (Schott-Duran tipo 3,3, Alemanha, *cut-off* a 280 nm, diâmetro interno de 70 mm, comprimento de 200 mm e espessura de 1,8 mm) associado a um tubo de quartzo interno concêntrico com 22 mm de diâmetro externo onde foi alocada uma lâmpada UVA (Philips Actinic BL TL TL/10 1FM/10X25CC) com potência nominal de 6 W.

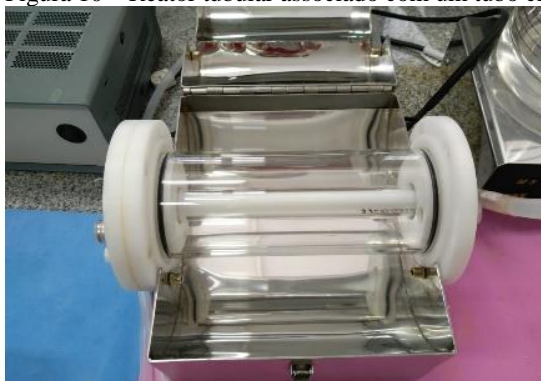
Figura 9 – Foto do sistema fotocatalítico com reator tubular.



Fonte: o autor.

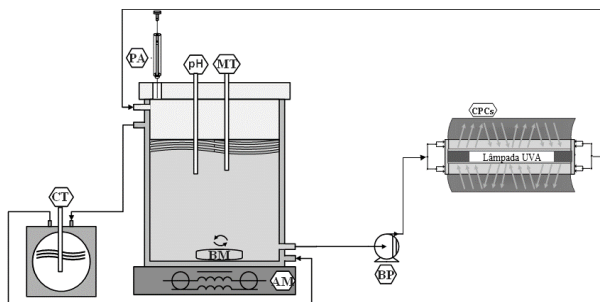
A Figura 10 mostra o reator tubular com mais detalhes e a Figura 11 traz uma representação esquemática do sistema.

Figura 10 – Reator tubular associado com um tubo cilíndrico de quartzo.



Fonte: o autor.

Figura 11 – Representação esquemática do sistema fotocatalítico com reator tubular.



CPC – Coletor parabólico composto; AM – Agitador magnético; BM – Barra magnética; pH – Medidor de pH; BP – Bomba peristáltica; PA – Ponto de amostragem; CT – Controlador de temperatura da camisa; MT – Medidor de temperatura;

Fonte: adaptado de Marinho (2017).

Dois tampas de teflon, uma com oito entradas equidistantes e outra com uma saída asseguraram uma melhor distribuição da corrente de alimentação em todo o fotoreator (Figura 12).

Figura 12 – Entrada (a) e saída (b) do reator tubular construídas com teflon.



Fonte: o autor.

O tubo de borossilicato foi posicionado no foco de dois refletores de aço inoxidável (CPC duplo), cada um consistindo de duas parábolas truncadas e exibindo uma dimensão horizontal total de  $19,5 \text{ cm} \times 21,0 \text{ cm}$ , uma na parte inferior e outra na parte superior, permitindo uma iluminação uniforme ao longo de todo o reator e minimizando as perdas de radiação. Ensaios prévios de actinometria com ferrioxalato de potássio indicaram um fluxo fotônico do sistema de  $1,67 \times 10^{-6} \text{ Einstein s}^{-1}$ .

### 3.1.2.2 Reator de batelada com iluminação externa

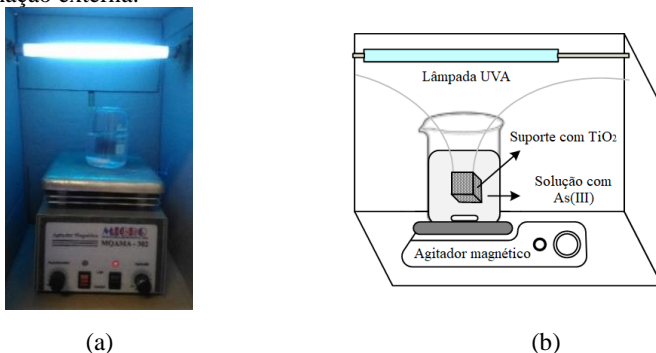
Os experimentos com  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  imobilizado em espuma de poliuretano para a oxidação de  $\text{As(III)}$  foram realizados em um reator de batelada com iluminação externa. A instalação compreende:

- i. um reservatório com 150 mL de capacidade;
- ii. um agitador magnético (Microquímica modelo MQAMA-302);
- iii. alça de nylon para suspender o suporte contendo o catalisador;
- iv. uma lâmpada UVA (Philips Actinic BL TL TL/10 1FM/10X25CC) com potência nominal de 6 W, fixada a uma altura de 13 cm acima do nível de solução do reservatório.

Ensaio prévios de actinometria do sistema indicaram um fluxo fotônico de  $7,80 \times 10^{-8}$  Einstein  $\text{s}^{-1}$ , ou seja, cerca de 20 vezes menor do que para o reator tubular.

A Figura 13 traz uma foto e também a representação esquemática do reator batelada em questão.

Figura 13 – Foto (a) e representação esquemática (b) do reator de batelada com iluminação externa.



Fonte: o autor.

### 3.1.3 Suportes

A impregnação de fotocatalisador em suportes foi feita com o intuito de diminuir a perda de catalisador e eliminar a etapa de filtração necessária para separar o  $\text{TiO}_2$  do meio reacional após a reação.

Todos os materiais selecionados são inertes, baratos e fáceis de encontrar em laboratórios ou no comércio. O que será avaliado será o grau de afinidade com o fotocatalisador  $\text{TiO}_2$ , a área superficial, a resistência a transferência de massa e de fótons e o intervalo de transição vítrea, de modo que um tratamento térmico possa ser aplicado e contribua com a

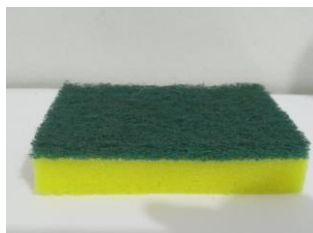
agregação das partículas de  $\text{TiO}_2$  na superfície da estrutura, já que as cadeias do material ganham mobilidade neste estado.

Todos os materiais utilizados como suporte (Figura 14) foram imersos em água ultrapura e detergente alcalino e sonicados em um equipamento de ultrassom da marca Unique, modelo USC 2500, durante 60 min a 50 kHz. Os materiais foram então lavados em abundância com água destilada e posteriormente com água ultrapura, sendo posteriormente secos em uma estufa com recirculação de ar da marca Marconi, modelo MA 035, em uma temperatura de 50 °C por 24 h.

Figura 14 – Materiais utilizados como suporte; (a) MAC – Monólitos de acetato de celulose (Wacotech GmbH & Co. KG - Alemanha); (b) FS – Fibra sintética (parte verde) da esponja comercial de poliuretano da linha Scotch Brite (3M) EUA; (c) EPU - Esponja comercial de poliuretano (Bettanin); (d) FPU – Esponja de poliuretano utilizada em acabamento de automóveis (FoamPartner GmbH - Suíça).



(a)



(b)



(c)



(d)

Fonte: o autor.

### 3.2 MÉTODOS

Todos os reagentes e suportes foram pesados em uma balança de precisão da marca Mettler Toledo, modelo AB204-S, com precisão de 0,0001 g e capacidade máxima de  $(220 \pm 0,0001 \text{ g})$ .

### 3.2.1 Métodos analíticos

Todas as amostras foram filtradas através de membranas de acetato de celulose de 45  $\mu\text{m}$  (Specanalítica) com filtros seringas (FilterPro) antes das análises. Todo material utilizado, como vidrarias, tubos falcon e seringas, foi imerso em uma solução com 20% (v/v) de  $\text{HNO}_3$  por pelo menos 4 h. Após esse período, o material foi lavado primeiramente com água corrente em abundância e posteriormente com água ultrapura produzida pelo sistema Direct-Q da marca Millipore.

#### 3.2.1.1 Concentração de arsênio total

A concentração de arsênio total ( $\text{As}_{\text{Total}}$ ) dos padrões e das amostras retiradas das soluções reagindo no reator foi determinada através de espectrometria de absorção atômica (AAS, Shimadzu AA 6300) com uma chama de acetileno- $\text{N}_2\text{O}$ , com largura de fenda espectral de 0,7 nm, comprimento de onda de 197,3 nm, corrente de lâmpada de 25 mA e correção de fundo contínua com lâmpada de deutério, apresentando um limite de detecção de  $2,67 \times 10^{-2}$  mM (2,0 mg  $\text{L}^{-1}$ ). No manual do equipamento é recomendada a utilização de níquel ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) como modificador para diminuir as interferências e aumentar a sensibilidade do método de leitura (SHIMADZU, 2002).

Inicialmente foi preparada uma solução estoque de As(III) utilizando  $\text{NaAsO}_2$  com 2% de  $\text{HNO}_3$  (m/m). As soluções padrão utilizadas para a construção da curva analítica foram preparadas com alíquotas pré-determinadas da solução estoque de As(III) e com adição de 10% de níquel (v/v), de modo que a concentração final de modificador não ultrapassasse 0,10 M (6 g  $\text{L}^{-1}$ ) (APHA, 2005).

#### 3.2.1.2 Concentração de arsênio pentavalente

A concentração de As(V) dos padrões e das amostras retiradas das soluções reagindo nos reatores foi determinada através de espectrometria de absorção molecular (UV-Vis Femto Cirrus 80) com limite de detecção de  $1,7 \times 10^{-4}$  mM (13  $\mu\text{g L}^{-1}$ ). O procedimento utilizado baseia-se na formação de um complexo de molibdato com As(V) em meio ácido, de coloração azul, que absorve radiação na faixa de 700 a 880 nm, com pico em 837 nm (LENOBLE *et al.*, 2003).

As soluções padrão de As(V) foram preparadas utilizando uma solução estoque de  $\text{As}_2\text{O}_5$  contendo 2% de  $\text{HNO}_3$  (m/m).

A concentração de As(III) é obtida pela diferença entre a concentração de  $\text{As}_{\text{Total}}$  e As(V), conforme a Equação 1 demonstrada na seção Revisão da Literatura.

### 3.2.1.3 Determinação do pH

As medidas de pH das soluções reagindo nos reatores foram realizadas pelo método eletrométrico utilizando aparelho digital portátil marca AZ®, modelo 86505. Para calibração do aparelho e verificação das leituras obtidas foram utilizadas soluções tampão de 4 e 7 unidades.

### 3.2.1.4 Concentração de dióxido de titânio

A concentração de  $\text{TiO}_2$  dos padrões, das soluções reagindo nos reatores e também das soluções dos testes de lixiviação, foi determinada através de espectrometria de absorção molecular (UV-Vis Femto Cirrus 80) com limite de detecção de  $1,0 \times 10^{-2}$  mM ( $800 \mu\text{g L}^{-1}$ ). O procedimento utilizado baseia-se na digestão do  $\text{TiO}_2$  com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e na reação do sulfato de titânio formado ( $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ ) com  $\text{H}_2\text{O}_2$ , formando um complexo de coloração amarela com absorbância máxima em aproximadamente 410 nm (SANDELL, 1959).

### 3.2.1.5 Potencial zeta

O potencial superficial das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  foi determinado pelo equipamento Zetasizer Nano da marca ZS Malvern, com o auxílio da Laboratório Interdisciplinar para o Desenvolvimento de Nanoestruturas (LINDEN) do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Foram analisados 10 pontos em função do pH, com 0,13 mM de  $\text{TiO}_2$  ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ).

### 3.2.1.6 Actinometria

Medidas de actinometria foram utilizadas para determinar o fluxo de fótons atingindo o reator tubular, para os experimentos sem suporte e com todos os materiais testados como suporte, para avaliar qual dos materiais testados apresenta uma melhor transferência de fótons. Medidas de actinometria também foram realizadas para o reator em batelada com iluminação externa, porém utilizando-se apenas o material que apresentou melhores resultados nos testes anteriores, visto que o objetivo é comparar com o fluxo de fótons atingindo o reator tubular. A fonte de radiação utilizada nos dois reatores foi uma lâmpada UVA (Philips Actinic BL TL TL/10 1FM/10X25CC) com % de emitância entre 340 e 410 nm, com pico em 360 nm. O método de detecção utilizado foi o do ferrioxalato de potássio (250-510 nm), baseado na geração fotoquímica de Fe(II) em solução ácida (J. KUHN *et al.*, 1989; MARINHO, 2017). O monitoramento da concentração dos íons ferrosos gerados é baseado na reação com fenantrolina, formando um complexo alaranjado (ISO 6595, 1982).

### 3.2.1.7 Análise termogravimétrica (TGA)

Os materiais foram submetidos à uma análise termogravimétrica para a sua caracterização, sem e com catalisador impregnado, de modo a conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa da substância, permitindo estabelecer a faixa de temperatura em que adquire composição química fixa, definida e constante, a temperatura em que começa a se decompor e acompanhar o andamento de reações de desidratação (perda de umidade), oxidação, combustão e decomposição (CANEVAROLO, 2004).

A análise foi realizada com o apoio do Laboratório de Controle de Processos (LCP) do Departamento de Engenharia Química e de Alimentos (EQA) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), através do equipamento da marca Netzsch, modelo Jupiter STA 449 F3, numa faixa de temperatura de 25 °C até 1000 °C.

### 3.2.1.8 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) é utilizada para medir a diferença de energia entre uma amostra e um material de referência em função de um programa de aquecimento ou resfriamento sob atmosfera controlada. Geralmente é utilizada para determinar a temperatura de fusão e cristalização, entalpias de fusão e de cristalização, bem como na determinação da temperatura de transição vítrea (BERNAL *et al.*, 2002).

Portanto, sabendo-se a temperatura em que os materiais começam a perder massa, realizou-se uma calorimetria diferencial de varredura (DSC), com o intuito de descobrir a temperatura de transição vítrea dos materiais utilizados como suporte. Segundo Paiva *et al.* (2006), a transição vítrea ocorre quando as cadeias moleculares de um polímero adquirem energia suficiente (geralmente de fonte térmica) para superar as barreiras de energia necessárias à rotação de ligações. Sob estas condições o material passa do estado vítreo, caracterizado pela mobilidade limitada, para o estado de mobilidade, atingindo o equilíbrio termodinâmico.

A análise foi realizada na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e de Alimentos (EQA) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), no equipamento da marca Perkin Elmer, modelo Jade-DSC, numa faixa de temperatura de - 50 °C até a temperatura determinada na análise TGA para cada material, com uma taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>.

### 3.2.1.9 Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Para caracterizar a espuma que apresentou os melhores resultados de impregnação, foi realizada uma espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), de modo a descobrir-se a característica estrutural do polímero, sem catalisador e impregnado.

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é utilizada para a caracterização de polímeros, em termos de identificação e determinação de características estruturais dos polímeros, principalmente no que se refere a grupos funcionais e de ligações presentes na amostra. Além das informações qualitativas, a análise por FTIR permite a determinação semi-quantitativa de componentes de uma amostra ou mistura, esteja ela no estado sólido, líquido, gasoso ou em solução (não-aquosa) (SANTOS *et al.*, 2012).

Os espectros de FTIR dos materiais produzidos foram obtidos utilizando um espectrofotômetro modelo IRPrestige-21 da marca Shimadzu, com uma faixa espectral de 4000 a 700  $\text{cm}^{-1}$ , resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  a partir de amostras em pastilhas de 0,1% em KBr.

### 3.2.1.10 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para obter-se informações sobre a morfologia e identificar os elementos químicos, principalmente o  $\text{TiO}_2$ , presentes no melhor material polimérico determinado e analisar-se os efeitos do reuso do suporte, foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura.

As análises foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), no microscópio de varredura com filamento de tungstênio Jeol JSM-6390 LV da marca Thermo Cientific, com capacidade de magnificação de 25 até 300.000 vezes.

Todas as amostras investigadas foram lidas com voltagem de aceleração de 10 kV. As fotos retiradas foram magnificadas 35x, 500x e 5000x, com partículas visíveis na ordem de 500  $\mu\text{m}$ , 50  $\mu\text{m}$  e 5  $\mu\text{m}$ , respectivamente.

Para melhorar o nível de emissão de elétrons, as superfícies das amostras foram recobertas com ouro, já que as camadas depositadas podem melhorar o nível de emissão de elétrons, pois emitem mais elétrons que o material da amostra, facilitando a construção da imagem (GOLDSTEIN *et al.*, 2003).



### 3.2.1.11 Análise de raios-x (EDS)

Para a caracterização química das amostras, uma análise elementar foi realizada através de espectrometria de raios X por dispersão de energia (EDS). A análise foi realizada por um equipamento acoplado ao microscópio eletrônico de varredura (MEV), permitindo fazer uma avaliação química qualitativa e semiquantitativa das amostras. As análises foram realizadas com amplificação de 500x.

### 3.2.2 Procedimento experimental dos ensaios de oxidação de As(III)

A concentração inicial de As(III) utilizada em todos os ensaios foi de 0,27 mM (20 mg L<sup>-1</sup>). No reator tubular, a temperatura da camisa foi mantida em 20 °C, a vazão da bomba em 1600 mL min<sup>-1</sup> e a agitação do reservatório em 60 rpm, tanto para os experimentos em suspensão como suportados, com um volume de solução de 1,5 L, conforme sugerido por Marinho (2017). O pH do meio reacional foi controlado com soluções de ácido sulfúrico e hidróxido de sódio.

Primeiramente foi avaliada a influência da concentração de TiO<sub>2</sub> em suspensão na reação de oxidação, com concentrações de 0,84 mM (66,7 mg L<sup>-1</sup>), 1,50 mM (120 mg L<sup>-1</sup>), 3,13 mM (250 mg L<sup>-1</sup>), 6,26 mM (500 mg L<sup>-1</sup>), 12,50 mM (1.000 mg L<sup>-1</sup>) e 25 mM (2.000 mg L<sup>-1</sup>), com o pH mantido fixo em 5. Foram então realizados experimentos para avaliar o efeito do pH na reação, com valores controlados em 3, 5 e 8, com concentração de TiO<sub>2</sub> fixa em 1,50 mM (120 mg L<sup>-1</sup>).

Para diminuir a perda de catalisador ou então evitar os custos para a sua recuperação, analisou-se a possibilidade de suportar o catalisador. Com a utilização dos monólitos de acetato de celulose impregnados com TiO<sub>2</sub>, o pH foi mantido em 5, e com os suportes poliméricos, o pH foi mantido em 8.

Os experimentos do planejamento experimental com TiO<sub>2</sub> suportado em espumas de PU foram realizados no reator em batelada com iluminação externa, com 0,1 L de solução, pH controlado em 8, agitação de 60 rpm, porém sem controle de temperatura.

Em ambos os reatores as amostras foram coletadas após a adição de cada reagente, antes e após a ligação da lâmpada, em tempos pré-determinados.

### 3.2.3 Imobilização de TiO<sub>2</sub> em monólitos de acetato de celulose

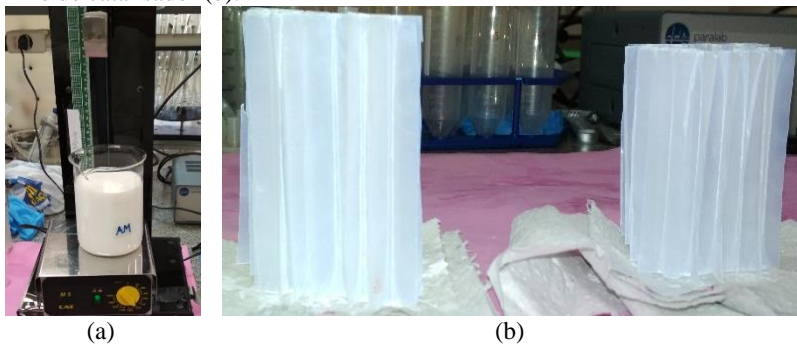
As estruturas monolíticas de acetato de celulose (MAC) utilizadas apresentavam comprimento ( $L_{MAC}$ ) de 80 mm, uma largura de furo ( $d_{ch}^2$ ) de 9 mm × 9 mm e uma espessura de parede do canal monolítico ( $e_{w, ch}$ ) de 0,1 mm.

Para que toda a parte interna do reator tubular fosse preenchida, foram necessários dois monólitos com 80 mm de comprimento.

Uma suspensão contendo 2% (m/m) de  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  e água ultrapura foi preparada e sonicada durante 10 min a 50 kHz de modo a dispersar melhor as partículas. Após isso, a suspensão aquosa fotocatalisadora foi agitada mecanicamente.

O método de revestimento utilizado foi o de *dip-coating*, utilizando-se o equipamento de imersão da marca Construmaq. O monólito foi preso na parte móvel do equipamento, descendo a uma velocidade de  $8 \text{ cm min}^{-1}$ . Quando o monólito entrou em contato com a suspensão, a agitação do sistema foi desligada e o monólito foi mergulhado completamente. Após 1 min imerso, o monólito foi levantado a uma velocidade de  $3 \text{ cm min}^{-1}$ , sendo então colocado para secar na estufa a uma temperatura de  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 1 h. Esse procedimento foi repetido para as duas estruturas monolíticas por 6 vezes, assegurando uma película fina e uniforme em cada superfície do substrato. As estruturas monolíticas revestidas com  $\text{TiO}_2$  foram então montadas no fotoreator tubular para os estudos de oxidação de  $\text{As(III)}$ . A Figura 15 mostra o processo de imobilização e traz o monólito impregnado com o filme de catalisador e a Figura 16 mostra o reator fotocatalítico preenchido com as estruturas MAC.

Figura 15 – Sistema de imobilização montado (a) e monólito impregnado com o filme de catalisador (b).



Fonte: o autor.

Figura 16 – Reator fotocatalítico preenchido com as estruturas MAC.



Fonte: o autor.

### 3.2.4 Imobilização de $\text{TiO}_2$ em espumas comerciais

Foram utilizados 3 tipos de suporte diferentes, as espumas comerciais FS, EPU e a espuma de revestimento de carros FPU, de acordo com a Figura 14 anteriormente demonstrada.

Todas as espumas foram cortadas em tamanhos iguais ( $2 \times 2 \times 2 \text{ cm}^3$ ), já que seriam utilizadas em um reator em batelada com 100 mL, mantendo assim a proporção tamanho do suporte/volume do reator para quando são utilizadas no reator tubular. As espumas foram imersas em uma solução contendo água ultrapura e detergente alcalino, conforme o método descrito anteriormente. Quando secas, as espumas foram pesadas na balança de precisão, para se ter controle da variação da massa após a imobilização.

O método de revestimento utilizado foi o de *dip-coating*, utilizando-se o equipamento de imersão da mesma maneira que os monólitos de acetato de celulose. Uma suspensão contendo 2% (m/m) de  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  e água ultrapura foi preparada e sonicada durante 10 min a 50 kHz de modo a dispersar melhor as partículas. Após isso, a suspensão aquosa fotocatalisadora foi agitada mecanicamente. Após o primeiro dip, as espumas foram secas a uma temperatura de  $50^\circ\text{C}$  durante 1 h, seguindo procedimento realizado por Marinho *et al.* (2017). Após o resfriamento, as mesmas foram novamente pesadas e de acordo com a diferença entre a massa final e a massa inicial, determinou-se a massa de  $\text{TiO}_2$  imobilizada.

As espumas foram então deixadas imersas em um béquer com 100 mL de água ultrapura, através de uma fita de nylon, sob agitação de 60 rpm, durante 5 min, que é o tempo necessário para que as partículas de  $\text{TiO}_2$  se depositem na superfície das estruturas. Foram feitos testes com tempos maiores, porém sem melhores resultados. As amostras foram secas na estufa a  $50^\circ\text{C}$  por 1 h, seguindo procedimento indicado por Marinho *et al.* (2017), e após o resfriamento foram novamente pesadas

para que fosse verificado o grau de lixiviação do catalisador, revelando assim, o grau de afinidade entre as partículas.

Outro teste feito com espumas recém imobilizadas foi o teste térmico, para determinar o comportamento de cada uma quando sujeita a uma temperatura de 150 °C durante 10 min numa mufla da marca EDG, modelo 3P-S, de modo a descobrir se existe uma melhora na adesão entre as partículas de catalisador e do suporte. A temperatura de 150 °C foi utilizada pois é a temperatura em que a fibra sintética verde (FS) passa a perder massa, conforme determinado pela análise TGA. Após o resfriamento, as amostras foram pesadas para verificar se houve perda de massa durante o tratamento.

### 3.2.5 Determinação dos aditivos a serem utilizados

Utilizando a espuma que apresentou um maior grau de adesão com o catalisador TiO<sub>2</sub> e uma maior resistência ao tratamento térmico como suporte, diferentes aditivos foram utilizados visando aprimorar o processo de imobilização (Tabela 8).

Tabela 8 – Aditivos utilizados na suspensão de impregnação e a maneira que promovem a adesão do catalisador na superfície do suporte.

Aditivos	Função	Ref.
Triton X - TX	Dispersante	Athanasίου <i>et al.</i> (2014); Liu <i>et al.</i> (2018)
Glutaraldeído - GL	Reticular	Schio <i>et al.</i> (2019)
Ácido Cítrico - AC	Reticular	Comí <i>et al.</i> (2017); Pereira (1997)
Alginato - ALG	Modificador de superfícies	Mihailović <i>et al.</i> (2010)

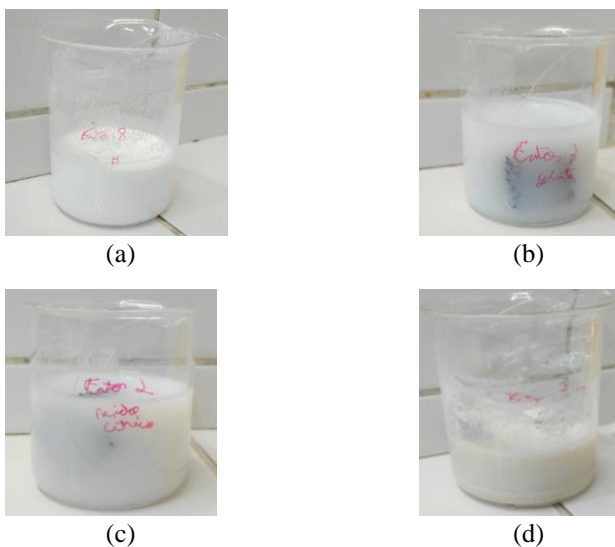
Fonte: o autor.

Amostras da espuma FPU de tamanho 2x2x2 cm<sup>3</sup> foram cortadas e imersas em uma solução contendo água ultrapura e detergente alcalino, conforme o método descrito anteriormente. As espumas foram secas a uma temperatura de 50 °C e 24 h, sendo então pesadas em uma balança de precisão da marca Mettler Toledo (AB204-S).

O revestimento das espumas foi feito através do método de *dip-coating*, utilizando-se o equipamento de imersão.

Foi preparada uma suspensão para cada aditivo, contendo 2% (m/m em relação a água) de TiO<sub>2</sub>-P25, 2% (m/m em relação a água) de aditivo e água ultrapura, que foi sonicada durante 10 min a 50 kHz. Após isso, a suspensão aquosa fotocatalisadora foi agitada mecanicamente. As espumas foram então imersas a uma velocidade de 8 cm min<sup>-1</sup>, repousaram na suspensão por 1 min e foram retiradas a 3 cm min<sup>-1</sup>, sendo secas a uma temperatura de 50 °C durante 1 h na estufa (MARINHO *et al.*, 2017). Após o resfriamento, as espumas foram novamente pesadas e de acordo com a diferença entre a massa final e a massa inicial, determinou-se a massa de TiO<sub>2</sub> imobilizada. A Figura 17 demonstra as suspensões formadas, juntamente com as espumas imersas.

Figura 17 – Espumas de FPU imersas em suspensões contendo 2% de TiO<sub>2</sub> (m/m) e 2% de aditivo (m/m); (a) TX, (b) GL, (c) AC e (d) ALG.



Fonte: o autor.

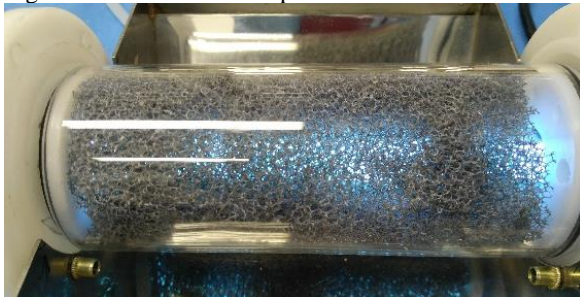
As espumas foram então deixadas imersas em um béquer com 100 mL de água ultrapura, através de uma fita de nylon, sob agitação de 60 rpm, durante 5 min. As amostras foram secas na estufa a 50 °C por 1 h e após o resfriamento foram novamente pesadas para que fosse verificado o grau de lixiviação do catalisador, revelando assim, o efeito do aditivo utilizado no grau de afinidade das partículas com o suporte.

Feito isso, novas amostras de espuma foram impregnadas, seguindo o mesmo procedimento, porém diferentes temperaturas foram aplicadas na secagem, de modo a se verificar a eficiência do tratamento térmico para cada aditivo. Foi utilizada uma temperatura de 35 °C durante 2 hs para todos os aditivos, 170 °C durante 10 min para o Ácido Cítrico, 100 °C durante 30 min para o alginato e 220 °C durante 10 min para todos os aditivos. Após isso as espumas foram sujeitas ao mesmo teste de lixiviação utilizado anteriormente.

### 3.2.6 Planejamento experimental

Os estudos com  $\text{TiO}_2$  imobilizado em estruturas PU tem como objetivo a utilização do sistema fotocatalítico com o reator tubular para oxidação do As(III). Neste caso as estruturas de PU- $\text{TiO}_2$  foram modeladas para preencher o reator tubular, como pode ser visto na Figura 18. Entretanto, para imobilizar a estrutura de PU no molde do reator tubular é necessária a utilização de grandes quantidades de reagentes. Dessa forma, optou-se primeiramente por aperfeiçoar o processo de imobilização do  $\text{TiO}_2$  na estrutura do FPU - que foi a que apresentou maior afinidade com o  $\text{TiO}_2$  e menor resistência a transferência de fótons - utilizando-se estruturas menores ( $2 \times 2 \times 2 \text{ cm}^3$ ), um reator em batelada com iluminação externa e planejamento experimental.

Figura 18 – Reator tubular preenchido com a estrutura PU.



Fonte: o autor.

Após uma análise sobre o processo de impregnação na literatura e sobre os testes realizados, inferiu-se que existem 4 fatores que afetam a qualidade da imobilização:

- a concentração de catalisador utilizada na suspensão imobilizadora (FOSTIER *et al.*, 2008);
- o tipo de aditivo utilizado (LIU *et al.*, 2018);

- a quantidade de aditivo utilizada (COMÍ *et al.*, 2017; SCHIO *et al.*, 2019);
- a dispersão das partículas (SHOABARGH *et al.*, 2014; TAUROZZI *et al.*, 2012).

Para que houvesse uma maior dispersão das partículas de catalisador e, conseqüentemente, uma maior transferência de massa na superfície do suporte, optou-se por utilizar a cavitação acústica, que auxilia no processo de agitação das partículas e provê a energia necessária para que uma reação química ocorra. O método de cavitação acústica baseia-se no trabalho desenvolvido por Shoabargh e Karimi (2014) que utilizou o método de imersão juntamente com o uso de uma ponteira ultrassônica para aderir partículas de TiO<sub>2</sub> à superfície de PU, para posteriormente imobilizar as enzimas *glucose oxidase*, que gerará H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> *in situ*, o que auxiliará na oxidação do corante AO7. O equipamento utilizado para a sonicação foi o Sonic Dismembrator Model 500 da marca Fischer Scientific, com frequência de operação de 20 kHz.

Para que uma ampla faixa de valores fosse avaliada e para aumentar a probabilidade de a combinação ótima estar entre esses valores, optou-se por escolher 3 níveis para cada fator, conforme demonstrado na Tabela 9.

Tabela 9 – Fatores e níveis utilizados no arranjo ortogonal L9 do método de Taguchi.

Níveis	Concentração inicial de TiO <sub>2</sub> (m/m)	Aditivo	Quant. aditivo (m/m)	Ponteira ultrassônica (int./tempo)
1	0,1%	TX Secagem a 220°C	1%	SP: Sem ponteira
2	1%	AC Secagem a 170°C	3%	30% (5 min)
3	5%	GL Secagem a 35°C	5%	70% (5 min)

Fonte: o autor.

Os níveis foram escolhidos de acordo com a literatura e de acordo com os resultados obtidos com testes preliminares. Num primeiro momento e para não consumir muito reagente visando o desenvolvimento de um método de imobilização econômico, a concentração de TiO<sub>2</sub> utilizada na suspensão de imobilização foi de 0,1%, 3% e 5%. As

temperaturas de secagem dos aditivos foram determinadas pela literatura (COMÍ *et al.*, 2017; MIHAILOVIĆ *et al.*, 2010; SCHIO *et al.*, 2019), com exceção para o Triton X, que possui temperatura de ebulição de 200 °C e de inflamação de 251 °C, segundo dados do fabricante. As concentrações de aditivos foram definidas de acordo com a solubilidade em água, principalmente porque o Triton X com concentração acima de 5% se precipita e leva consigo parte do catalisador em suspensão. A intensidade da ponteira foi variada em todo o seu intervalo.

O planejamento experimental conta então com 4 fatores e 3 níveis. Para se ter uma ideia, se fosse escolhido um planejamento fatorial completo, onde todas as combinações possíveis são avaliadas, necessitaria-se de 3<sup>4</sup> experimentos, ou seja, 81. Como o planejamento requer duplicatas, seriam necessários 162 experimentos. Portanto, para diminuir o número de experimentos e descobrir a combinação ótima de níveis de fatores, foi escolhido o método de Taguchi com arranjo ortogonal L9 (TAGUCHI; ORGANIZATION, 1986). Na Tabela 10 é mostrado o arranjo ortogonal com a configuração dos experimentos a serem realizados.

Tabela 10 – Matriz ortogonal de Taguchi L9.

<b>Experimento</b>	<b>Concentração inicial de TiO<sub>2</sub> (m/m)</b>	<b>Aditivo</b>	<b>Quantidade de aditivo (m/m)</b>	<b>Ponteira ultrassônica (int.tempo)</b>
<b>1</b>	0,1 %	TX	1,0 %	SP
<b>2</b>	0,1 %	AC	3,0%	30% (5 min)
<b>3</b>	0,1 %	GL	5,0%	70% (5 min)
<b>4</b>	1,0 %	TX	3,0%	70% (5 min)
<b>5</b>	1,0 %	AC	5,0%	SP
<b>6</b>	1,0 %	GL	1,0 %	30% (5 min)
<b>7</b>	5,0%	TX	5,0%	30% (5 min)
<b>8</b>	5,0%	AC	1,0 %	70% (5 min)
<b>9</b>	5,0%	GL	3,0%	SP

Fonte: o autor.

No método de Taguchi, uma medida de robustez é utilizada para identificar os fatores de controle que reduzem a variabilidade em um processo, minimizando os efeitos de fatores incontroláveis (fatores de ruído). Fatores de controle são aqueles parâmetros do processo que podem ser controlados, como no caso a massa de catalisador utilizada na suspensão de impregnação, o tipo de aditivo, a quantidade de aditivo



utilizada e a intensidade da ponteira de sonicação. Fatores de ruído não podem ser controlados durante a produção ou uso do produto, mas podem ser controlados durante a experimentação. Em um experimento projetado por Taguchi, são manipulados os fatores de ruído para forçar a variabilidade a ocorrer e, a partir dos resultados, identificam-se as configurações ótimas dos fatores de controle que tornam o processo ou produto robusto ou resistente à variação dos fatores de ruído. Valores mais altos da relação sinal-ruído (S/R) identificam as configurações dos fatores de controle que minimizam os efeitos dos fatores de ruído.

Os experimentos de Taguchi costumam utilizar um processo de otimização em duas etapas. Na etapa 1 (passos 1, 2 e 3 da Figura 6), utiliza-se a relação sinal-ruído para identificar os fatores de controle que reduzem a variabilidade. Na etapa 2 (a partir do passo 4 da Figura 6), são identificados os fatores de controle que movem a média para o alvo e têm um efeito pequeno ou nulo na relação sinal-ruído, permitindo assim obter a configuração ótima dos níveis dos fatores.

Assim, para o caso do presente estudo, os níveis ótimos das variáveis de controle são aqueles que maximizam o S/R apropriado para cada análise estatística específica. Na metodologia de Taguchi a análise é feita com gráficos, com os resultados dos valores médios e das razões S/R para cada variável de influência e seus níveis. Neste exemplo, os níveis ótimos serão aqueles que maximizarem tanto a média, quanto a razão, que é dada em decibéis (dB). Porém nem sempre a combinação que maximize o S/R é a mesma que resulta no maior resultado da variável de saída, sendo necessário uma análise para decidir o que é mais importante, uma diminuição da variabilidade dos resultados ou um aumento da média final.

As variáveis medidas como resposta foram:

- i. a massa de  $\text{TiO}_2$  impregnada após a imersão na suspensão de impregnação com a configuração dos níveis definidos na matriz de arranjo L9;
- ii. a concentração de As(V) presente em solução após 60 min de reação;
- iii. a massa de  $\text{TiO}_2$  que continua impregnada no suporte após a reação;
- iv. a concentração de As(V) presente em solução após reuso;
- v. a massa de  $\text{TiO}_2$  que continua impregnada no suporte após o reuso.

Estas variáveis medidas serão normalizadas para variáveis de saída através das Equações 20 a 24), de modo que as respostas utilizadas para a análise estatística serão:

- i. porcentagem de TiO<sub>2</sub> impregnada ( $x_i$ , Equação 20);
- ii. porcentagem de As(V) presente em solução após 60 min de reação fotocatalítica ( $g_i$ , Equação 21);
- iii. porcentagem de TiO<sub>2</sub> que continua impregnada após a reação ( $z_i$ , Equação 22);
- iv. porcentagem de As(V) presente em solução após 60 min em ensaio de reúso do suporte ( $k_i$ , Equação 23);
- v. porcentagem de TiO<sub>2</sub> que continua impregnada após o reúso ( $h_i$ , Equação 24);

As suspensões utilizadas para as imobilizações foram preparadas em um béquer de 250 mL preenchido com 100 mL de suspensão contendo a quantidade definida pelo arranjo ortogonal de Taguchi, de catalisador e do tipo e da massa de aditivo selecionado, sendo cavitadas pela ponteira ultrassônica na intensidade definida. Os experimentos de impregnação foram realizados através do método de *dip-coating* com cavitação, com o equipamento *dip coater* e o *sonic dismembrator*, com as espumas descendo pela haste do *dip coater* a uma velocidade de 8 cm min<sup>-1</sup>, repousando na suspensão por 5 min, sendo cavitadas e sendo retiradas pela haste do *dip coater* a 3 cm min<sup>-1</sup>, com uma temperatura de secagem pré-definida pelo método.

As temperaturas de secagem foram definidas com base em cada aditivo utilizado, de acordo com os pontos de ebulição dos mesmos e com o proposto pela literatura estudada para cada aditivo (COMÍ *et al.*, 2017; LIU *et al.*, 2018; MIHAILOVIĆ *et al.*, 2010; SCHIO *et al.*, 2019).

Após secas, as espumas foram imersas em uma solução com água ultrapura e colocadas no sonificador durante 5 min a 50 kHz para que as partículas de catalisador não aderidas a superfície do suporte fossem retiradas. Após isso, as mesmas foram secas a 50 °C na estufa durante 1 h. Após o resfriamento, as espumas foram pesadas para que a massa de catalisador restante fosse conhecida.

A Equação 20 mostra o cálculo da variável de saída % de massa de TiO<sub>2</sub> impregnada, sabendo-se que foi utilizado um volume de 100 mL de solução de impregnação, com 0,1% em massa de TiO<sub>2</sub>, ou seja, 100 mg de catalisador estão presentes na suspensão:

$$x_i = \frac{[(m_{mi}) \times 100]}{T_i \times 1000} \quad (20)$$

onde  $m_{mi}$  é a massa de TiO<sub>2</sub> impregnada obtida pela subtração da massa de FPU mais TiO<sub>2</sub> impregnado após o dip e a massa inicial de PU e  $T_i$  é

a porcentagem de  $TiO_2$  presente na suspensão de impregnação, multiplicada por mil para transformá-la para miligrama.

A Equação 21 mostra o cálculo da variável de saída % de As(V) presente em solução após reação, sendo que a concentração inicial de As(III) é de 20 mg L<sup>-1</sup>:

$$g_i = \frac{[(C_i) \times 100]}{20} \quad (21)$$

onde  $C_i$  é a concentração de As(V) presente em solução após a reação.

A Equação 22 mostra o cálculo da variável de saída % de  $TiO_2$  impregnada após a reação:

$$z_i = \frac{[(m_{TiO_2i}) \times 100]}{m_{mi}} \quad (22)$$

onde  $m_{mi}$  é a massa de  $TiO_2$  impregnada e  $m_{TiO_2i}$  é a massa de  $TiO_2$  que continua imobilizada no suporte após a reação de oxidação.

A Equação 23 demonstra o cálculo da variável de saída % de As(V) presente em solução após reúso:

$$k_i = \frac{[(C_{Ri}) \times 100]}{20} \quad (23)$$

onde  $C_{Ri}$  é a concentração de As(V) formada após o reúso dividida pela concentração inicial de As(III).

A Equação 24 mostra o cálculo da variável de saída % de  $TiO_2$  impregnada após reúso, utilizando como base a quantidade inicial que foi impregnada:

$$h_i = \frac{[m_{TiO_2Fi}] \times 100}{m_{mi}} \quad (24)$$

onde  $m_{mi}$  é a massa de  $TiO_2$  impregnada inicialmente e  $m_{TiO_2Fi}$  é a massa de  $TiO_2$  que continua imobilizada no suporte após o reúso.

O método de Taguchi apresenta melhores resultados quando se analisa os dados com apenas uma variável de resposta, ou quando se tem várias, normalmente a análise é feita individualmente por variável. Como no presente trabalho existem as 5 variáveis normalizadas dependentes acima, a análise é feita através das médias aritméticas das respostas de cada variável de saída para cada experimento realizado, utilizando-se a Equação 25, que envolve igualmente as variáveis de saída normalizadas

pelas equações acima e considera a mesma importância para todas (A. PARDO, 2016). Deste modo, o problema de otimização multicritério foi transformado em uma otimização com um único objetivo equivalente, utilizando o Fator A (Equação 25) e a metodologia de Taguchi.

$$A_i = \frac{(x_i + g_i + z_i + k_i + h_i)}{5} \quad (25)$$

onde  $x_i$  é a % de massa de TiO<sub>2</sub> impregnada,  $g_i$  é a % de As(V) presente após a reação,  $z_i$  é a % de TiO<sub>2</sub> impregnada após a reação,  $k_i$  é % de As(V) presente após o reúso e  $h_i$  é a % de TiO<sub>2</sub> impregnada após o reúso.

O método de Taguchi será aplicado aos dados de duas maneiras diferentes, uma buscando encontrar a configuração de níveis dos fatores que resulte no maior valor para o Fator A, e outra buscando analisar a razão sinal/ruído através da característica quanto maior melhor (*the higher the better*) objetivando encontrar a configuração que diminua a variabilidade do Fator A (Equação 26). Com o resultado do planejamento, partiu-se para os testes de confirmação.

$$\frac{S}{R_i} = -10 \times \log \left( \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{A_i^2} \right) \quad (26)$$

onde  $n$  é o número de observações e  $A_i$  é a média das respostas das variáveis de saída para cada experimento realizado (Fator A).

Os resultados foram analisados no *software* Statistica 12 da desenvolvedora Stat Soft. Os experimentos foram realizados em duplicata para que fosse possível avaliar as respostas sinal/ruído (S/R) e em ordem aleatória definida pelo *software*, para evitar a incorporação de erros sistemáticos.

Para identificar os níveis que conduzem às melhores características de qualidade do suporte e a mais baixa variabilidade recorre-se à análise de variância (ANOVA) e aplica-se um teste de hipóteses, o teste F.

Segundo Rosa *et al.* (2009), a análise de variância (ANOVA) é uma técnica estatística aplicada no método de Taguchi, a fim de avaliar a contribuição de cada fator no resultado. Espera-se que a variância dentro de grupos seja a menor possível. Do quociente entre estas variâncias resulta um valor denominado por fator de Fisher (F). Normalmente, quando  $F > 4$ , isso significa que a mudança do parâmetro de design tem um efeito significativo sobre a característica de qualidade.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 OXIDAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE As(III) COM TiO<sub>2</sub>

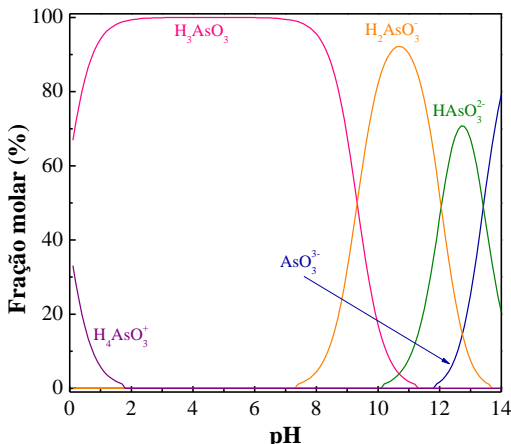
#### 4.1.1 Ensaios com TiO<sub>2</sub>-P25 em suspensão e suportado em monólitos de acetato de celulose em reator tubular com radiação UVA

##### 4.1.1.1 Efeito da massa de catalisador na oxidação fotocatalítica de As(III)

Inicialmente foram realizados testes para avaliar a oxidação de As(III) sem a presença de catalisador. Os ensaios foram realizados no reator tubular com 0,27 mM (20 mg L<sup>-1</sup>) de As(III) em pH 5 a 20 °C, durante 180 min, demonstrando que a oxidação de As(III) é insignificante quando irradiada por radiação UVA sem a presença de catalisador.

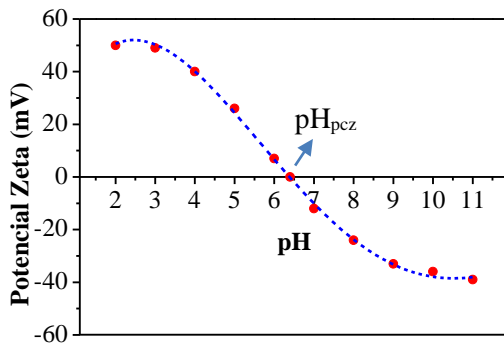
Outro teste demonstrou que a oxidação de As(III) também é insignificante durante 180 min de reação quando na presença de 1,5 mM (120 mg L<sup>-1</sup>) de catalisador, em pH 5 a 20 °C, porém sem a incidência de radiação UVA, com adsorção praticamente insignificante na superfície do TiO<sub>2</sub>-P25. Esse resultado era esperado, uma vez que as moléculas de As(III) são neutras até um valor de pH em torno de 8 (Figura 19), não apresentando atração eletrostática pelas partículas positivamente carregadas do TiO<sub>2</sub>-P25 (Figura 20), no valor de pH estudado.

Figura 19 – Diagrama de especiação de As(III) para a concentração inicial de 0,27 mM.



Fonte: adaptado de Marinho (2017).

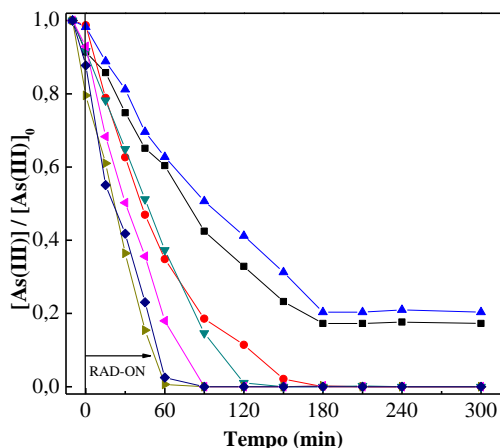
Figura 20 – Curva do potencial zeta para o catalisador TiO<sub>2</sub>-P25 Degussa com pH<sub>pcz</sub> em 6,4 aproximadamente.



Fonte: o autor.

Para avaliar o efeito da concentração de TiO<sub>2</sub> sobre a oxidação fotocatalítica de As(III), foram realizados experimentos utilizando 0,27 mM (20 mg L<sup>-1</sup>) de As(III), com pH controlado em 5 e temperatura de 20 °C, variando a concentração de TiO<sub>2</sub> entre 0,84 mM (66,7 mg L<sup>-1</sup>) e 25 mM (2.000 mg L<sup>-1</sup>), conforme pode ser visto pela Figura 21.

Figura 21 – Influência da concentração de TiO<sub>2</sub> em suspensão na reação de oxidação As(III) ([As(III)] = 0,27 mM) em um sistema com lâmpada UVA em pH 5 e 20 °C; [TiO<sub>2</sub>] = (■) 0,83 mM (67 mg L<sup>-1</sup>), (●) 1,50 mM (120 mg L<sup>-1</sup>), (▼) 3,13 mM (250 mg L<sup>-1</sup>), (◄) 6,26 mM (500 mg L<sup>-1</sup>), (►) 12,50 mM (1.000 mg L<sup>-1</sup>), (◆) 25,00 mM (2.000 mg L<sup>-1</sup>); e comparação com um sistema com TiO<sub>2</sub> suportado em acetado de celulose; [TiO<sub>2</sub>] = (▲) 1,50 mM (120 mg L<sup>-1</sup>).



Fonte: o autor.

Para avaliar a eficiência da utilização de  $\text{TiO}_2$  suportado, foi realizado também um experimento utilizando monólitos de acetato de celulose impregnados com  $\text{TiO}_2$ . A massa total impregnada de catalisador foi de 180 mg após 6 dip's, resultando em uma concentração de 1,50 mM ( $120 \text{ mg L}^{-1}$ ) para 1,5 L de solução contendo 0,27 mM ( $20 \text{ mg L}^{-1}$ ) de As(III). A reação foi realizada com pH controlado em 5 e temperatura de 20 °C.

Nota-se que a utilização de 12,50 mM ( $1000 \text{ mg L}^{-1}$ ), ou seja, 15 vezes a concentração de  $\text{TiO}_2$  quando comparada com 0,84 mM ( $67 \text{ mg L}^{-1}$ ), promoveu uma diminuição de duas hs no tempo de reação, permitindo a oxidação completa de As(III) em 60 min ao em vez de 180 min. Os resultados das reações de oxidação demonstram uma proximidade com uma cinética de pseudo-primeira ordem, conforme também afirmado por Marinho (2017) e Wei *et al.* (2019).

Da mesma forma, a constante cinética (Tabela 11) também aumentou de  $8,9 \times 10^{-3}$  para  $32,0 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  (para 0,84 mM e 12,50 mM de  $\text{TiO}_2$ , respectivamente). Este comportamento provavelmente está associado a uma maior geração de espécies oxidantes relacionadas ao incremento na quantidade de  $\text{TiO}_2$ . Por outro lado, um aumento adicional na massa de  $\text{TiO}_2$  até 25,00 mM ( $2000 \text{ mg L}^{-1}$ ) provocou um decaimento na taxa de reação, que pode ser explicado pelo bloqueio da passagem da luz devido ao excesso de catalisador. A única concentração de catalisador em suspensão que não oxidou completamente o arsênio no sistema estudado foi a de 0,84 mM ( $67 \text{ mg L}^{-1}$ ), oxidando apenas 83,0% de As(III), já que para o tempo de reação utilizado, provavelmente não existe a geração suficiente de pares elétron/lacuna para a oxidação completa do As(III) presente no meio reacional.

Tabela 11 – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem juntamente com o correspondente coeficiente de determinação ( $R^2$ ) para a oxidação de 0,27 mM de As(III) em pH 5 e 20 °C com variação da massa de catalisador.

Catalisador $\text{TiO}_2$ (mM)	$k \times 10^3$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$
<i>Efeito do sistema com <math>\text{TiO}_2</math> em suspensão e lâmpada UVA na oxidação de As(III)</i>		
0,83	$8,9 \pm 0,3$	0,987
1,50	$18,1 \pm 0,7$	0,993
3,13	$17 \pm 2$	0,949
6,26	$24 \pm 2$	0,969
12,50	$32 \pm 5$	0,941
25,00	$22 \pm 5$	0,943

<b>Catalisador TiO<sub>2</sub></b> <b>(mM)</b>	<b><math>k \times 10^3</math></b> <b>(min<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>R^2</math></b>
<i>Efeito do sistema com TiO<sub>2</sub> depositado em monólitos de acetato de celulose na oxidação de As(III)</i>		
1,50 <sup>a</sup>	8,0 ± 0, 2	0,993

<sup>a</sup> Considerando um filme homogêneo sobre todo o suporte.

Fonte: o autor.

Os resultados para os monólitos de acetato de celulose são os menos eficientes, oxidando apenas 79,6% de As(III), resultado este já esperado devido as limitações de transferência de massa de um sistema suportado quando comparado com partículas em suspensão. Além disso, através de testes de actinometria, foi possível detectar-se que o fluxo fotônico no reator empacotado com os monólitos de acetato de celulose sem TiO<sub>2</sub> imobilizado foi de  $1,84 \times 10^{-7}$  Einstein s<sup>-1</sup>, enquanto que o fluxo fotônico para o reator sem suporte foi de  $1,67 \times 10^{-6}$  Einstein s<sup>-1</sup>. Portanto, a superfície dos monólitos acaba oferecendo uma maior resistência a passagem de fótons, dificultando a chegada da radiação para as paredes de monólitos adjacentes. Além disso, o método de imobilização de TiO<sub>2</sub> não foi efetivo, como pode ser percebido pela Tabela 12, onde é mostrado que acabou ocorrendo lixiviação de 23,3 mg do catalisador, resultando em uma concentração no meio de 0,19 mM (16 mg L<sup>-1</sup>), o que acaba prejudicando a reação de oxidação, além de que, segundo Pereira (2010), concentrações de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> na faixa de 0,12 a 1,20 mM (10 a 100 mg L<sup>-1</sup>) já são tóxicas para organismos aquáticos, podendo afetar seu desenvolvimento.

Tabela 12 – Características dos monólitos de acetato de celulose, antes e após a reação de oxidação de As(III).

<b>Monólito</b>	<b>Massa Inicial</b> <b>(g)</b>	<b>Massa após impregnação</b> <b>(g)</b>	<b>Massa de TiO<sub>2</sub> impregnada</b> <b>(mg)</b>	<b>Massa de TiO<sub>2</sub> lixiviada</b> <b>(mg)</b>
<b>A</b>	2,4	2,5	96,9	12,1
<b>B</b>	2,1	2,2	85,9	11,2
<b>ΣMassa</b>	4,5	4,7	182,8	23,3

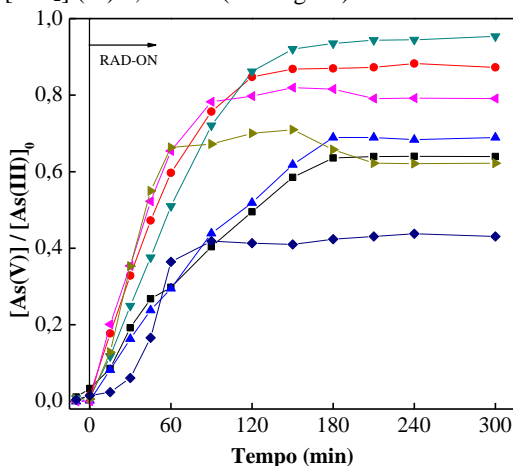
Fonte: o autor.

Outro fator importante a ser analisado é se ocorreu adsorção no meio, visto que apesar de a adsorção auxiliar na remoção do poluente, ela pode acabar afetando a reação de oxidação, pois as moléculas de arsênio



adsorvidas podem inativar a superfície do catalisador. A Figura 22 mostra a formação de As(V), o que dá uma ideia da ocorrência de adsorção.

Figura 22 – Influência da concentração de  $\text{TiO}_2$  em suspensão na reação de formação de As(V) com concentração inicial de As(III) = 0,27 mM em um sistema com lâmpada UVA em pH 5 e 20 °C;  $[\text{TiO}_2]$  = (■) 0,83 mM (67 mg L<sup>-1</sup>), (●) 1,50 mM (120 mg L<sup>-1</sup>), (▼) 3,13 mM (250 mg L<sup>-1</sup>), (◄) 6,26 mM (500 mg L<sup>-1</sup>), (►) 12,50 mM (1.000 mg L<sup>-1</sup>), (◆) 25,00 mM (2.000 mg L<sup>-1</sup>); e comparação com um sistema com  $\text{TiO}_2$  suportado em acetado de celulose;  $[\text{TiO}_2]$  (▲) 1,50 mM (120 mg L<sup>-1</sup>).



Fonte: o autor.

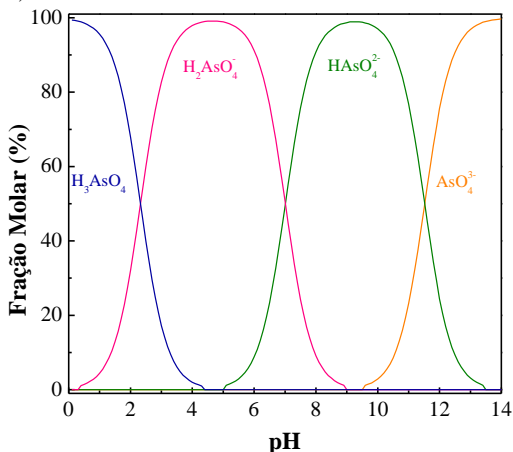
Como pode ser percebido, a constante cinética do sistema com 12,50 mM (1.000 mg L<sup>-1</sup>) de catalisador apresenta o maior valor dentre as concentrações estudadas. O principal motivo disso acontecer está relacionado com o fato de que existe uma maior massa de  $\text{TiO}_2$  no meio e conseqüentemente, uma maior geração de radicais  $\text{OH}^\bullet$  e sítios oxidantes acaba ocorrendo. Pelo mesmo motivo, têm-se uma maior porcentagem de adsorção de  $\text{As}_{\text{Total}}$ . Porém, apesar da reação ser mais rápida, isso pode acabar bloqueando a chegada da radiação até a superfície do catalisador, tanto que se tem a presença de apenas 61,1% de As(V) ao final da reação, um valor considerado baixo quando comparado ao sistema com concentração de 3,13 mM (250 mg L<sup>-1</sup>) de catalisador, que apresentou 0,24 mM, cerca de 88,8% de As(V) restantes em solução, apesar de apresentar uma constante cinética inferior e um tempo de 180 min para oxidação completa do As(III). A configuração com 1,50 mM (120 mg L<sup>-1</sup>) de  $\text{TiO}_2$  também apresentou uma presença satisfatória de

As(V) de 0,23 mM (87,2%). O sistema com concentração de 0,83 mM de  $\text{TiO}_2$  (67  $\text{mg L}^{-1}$ ) foi o que menos apresentou adsorção (10,6%), sendo seguido pelo sistema com monólitos de acetato de celulose (10,7%). Isso se dá muito provavelmente devido a menor massa de  $\text{TiO}_2$  em suspensão, o que dificulta o contato entre as partículas quando comparado com um sistema com uma maior concentração de catalisador, como é o caso dos sistemas com 12,50 mM (1.000  $\text{mg L}^{-1}$ ) e 25,00 mM (2.000  $\text{mg L}^{-1}$ ) de  $\text{TiO}_2$  no meio, que apresentaram 38,9% e 60,3% de adsorção de  $\text{As}_{\text{Total}}$ , respectivamente.

#### 4.1.1.2 Efeito do pH na oxidação fotocatalítica de As(III) com $\text{TiO}_2$ em suspensão

O pH é um parâmetro de grande importância para as reações de fotocatalise heterogênea. Como pode ser observado nas Figuras 19 e 23, em diferentes valores de pH estão presente diferentes espécies de As(III) e As(V) em solução, o que afeta o tipo de interação das moléculas de arsênio com o catalisador – cujo a carga superficial também é afetada pelo pH (Figura 20) – e também altera os potenciais padrões de redução das reações envolvidas para a oxidação do As(III).

Figura 23 – Diagrama de especiação de As(V) para a concentração inicial de 0,27 mM.

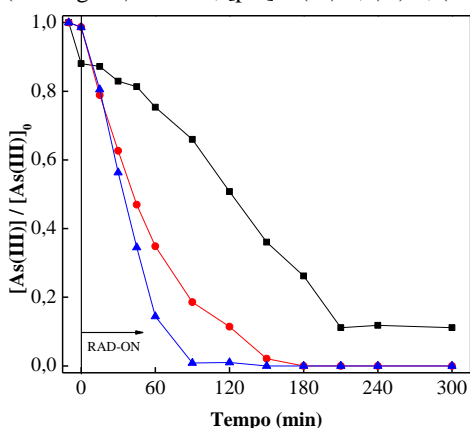


Fonte: adaptado de Marinho (2017).

O estudo do efeito da variação do pH na oxidação de As(III) foi realizado no reator tubular, com um volume de solução de 1,5 L com concentração de 0,27 mM (20  $\text{mg L}^{-1}$ ) de As(III), com o pH controlado

em três valores de pH diferentes: 3, 5 e 8, com 1,50 mM (120 mg L<sup>-1</sup>) TiO<sub>2</sub> em suspensão e uma temperatura controlada em 20 °C. Como pode ser observado na Figura 24, a oxidação de As(III) foi favorecida com o aumento do pH, sendo que em pH 3 cerca de apenas 90,2% da concentração inicial de As(III) foi oxidada em 300 min, enquanto que em pH 5 e 8, o As(III) foi completamente oxidado em 150 e 90 min, respectivamente.

Figura 24 – Influência da variação de pH na reação de oxidação As(III) ([As(III)] = 0,27 mM) em um sistema de lâmpada UVA com [TiO<sub>2</sub>] = 1,50 mM (120 mg L<sup>-1</sup>) e 20 °C; [pH] = (■) 3; (●) 5; (▲) 8.



Fonte: o autor.

Como pode ser percebido pela Tabela 13, as constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem, demonstram a mesma tendência, aumentando cerca de 4 vezes, de  $5,7 \times 10^{-3}$  para  $24 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  com o aumento do pH de 3 para 8, respectivamente.

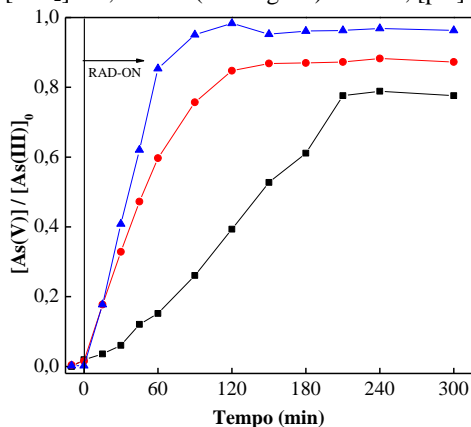
Tabela 13 – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem juntamente com o correspondente coeficiente de determinação ( $R^2$ ) para a oxidação de 0,27 mM de As(III) com [TiO<sub>2</sub>] = 1,50 mM (120 mg L<sup>-1</sup>) e 20 °C com variação de pH.

Experimento	$k \times 10^3$ (min <sup>-1</sup> )	$R^2$
<i>Efeito da variação de pH no sistema com TiO<sub>2</sub> em suspensão e lâmpada UVA</i>		
<b>1 – pH 3</b>	$5,7 \pm 0,6$	0,958
<b>2 – pH 5</b>	$18,1 \pm 0,7$	0,993
<b>3 – pH 8</b>	$24 \pm 3$	0,962

Fonte: o autor.

Percebe-se pela Figura 25, que o sistema onde ocorreu a maior oxidação de As(III) foi o com pH mantido em 8, com 0,26 mM (95,2%) de As(V) restando em solução. Já nos sistemas com pH mantido em 5 e 3, a quantidade de As(V) restante após 300 min de reação foi de 0,23 mM (87,2%) e 0,20 mM (78,7%), respectivamente.

Figura 25 – Influência da variação de pH na reação de formação de As(V) com concentração inicial de As(III) = 0,27 mM em um sistema de lâmpada UVA com  $[\text{TiO}_2] = 1,50 \text{ mM}$  ( $120 \text{ mg L}^{-1}$ ) e  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $[\text{pH}] = (\blacksquare) 3; (\bullet) 5; (\blacktriangle) 8$ .



Fonte: o autor.

Com o aumento do pH, ocorre uma maior formação de As(V), o que pode ser justificado pelo aumento na diferença de potencial, ou força motriz termodinâmica, entre a banda de valência e as espécies de arsênio ( $E_{\text{BV}}$  e  $E^\circ(\text{As(V)/As(III)})$ ) (LEE; CHOI, 2002). Além disso, a taxa de transferência eletrônica de banda de condução ( $E_{\text{BC}}$ ) para  $\text{O}_2$  dissolvido ( $E^\circ(\text{O}_2/\text{O}_2^{\bullet-})$ ), produzindo superóxido, também é aumentada com o aumento do pH (LEE; CHOI, 2002). Os superóxidos são oxidantes moderados e seus potenciais de redução padrão são suficientes para oxidar As(III) para As(V). Dessa forma, a maior força motriz termodinâmica para produção de superóxido em  $\text{TiO}_2$  em pH mais alto também pode contribuir para uma oxidação fotocatalítica de As(III) mais rápida.

Da mesma forma, ao comparar os valores de  $\text{As}_{\text{Total}}$  inicial e final, foi possível perceber que o sistema que menos apresentou adsorção foi o com pH 8 (4,8%) e o que apresentou maior adsorção foi o sistema com pH 5 (12,8%), com o sistema com pH mantido em 3 adsorvendo 11,3%. Isso ocorre muito provavelmente devido a carga negativa na superfície

das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  em pH 8 e da existência de espécies preferencialmente neutras de partículas de As(III) (Figura 19), o que impede a adsorção, sendo que as espécies de As(V) formadas em pH 8, como demonstra o diagrama de especiação química da Figura 23, apresentam espécies com carga preferencialmente negativa em sua superfície, repelindo-se das nanopartículas de catalisador. Sendo assim, a adsorção não é favorecida e os sítios ativos continuam livres para manter a reação.

Portanto, a reação de oxidação de As(III) para As(V) é altamente favorecida quando o pH da suspensão é mantido em 8, obtendo-se uma maior porcentagem de As(V) em solução e uma menor porcentagem de adsorção.

Uma observação importante sobre estudos com fotocatalise heterogênea é que a maioria das informações divulgadas sobre tratamento de água está relacionada ao uso de semicondutores em suspensão. No entanto, é dispendioso e difícil separar os catalisadores das soluções (ANANPATTARACHAI; KAJITVICHYANUKUL, 2016). Este problema poderia ser evitado através da funcionalização de suportes inertes com as nanopartículas semicondutoras, eliminando a necessidade de uma etapa de pós-filtração e permitindo a reutilização do catalisador enquanto sua estabilidade seja mantida. Assim, após o entendimento da influência da concentração de fotocatalisador e do valor de pH na oxidação do As(III), o estudo foi focado nos processos de imobilização do  $\text{TiO}_2$ .

## **4.1.2 Determinação do suporte e das melhores condições de imobilização**

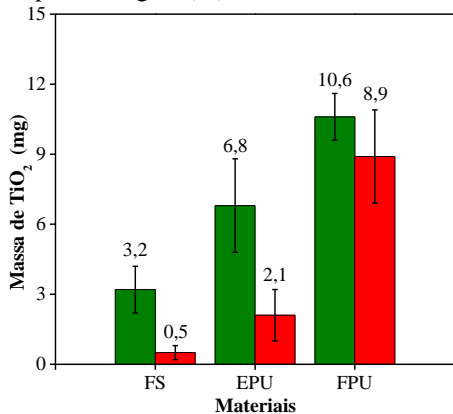
### **4.1.2.1 Escolha do suporte**

Além dos monólitos de acetato de celulose (MAC), outros materiais poliméricos foram estudados como potenciais suportes para o reator tubular, nomeadamente: i) fibra sintética (FS) da esponja comercial da linha Scotch Brite (parte verde); ii) esponja comercial de poliuretano azul (EPU) da marca Bettanin; e iii) espuma de poliuretano cinza utilizada em acabamento de automóveis (FPU) da marca FoamPartner GmbH.

Os materiais cortados em tamanhos iguais ( $2 \times 2 \times 2 \text{ cm}^3$ ) foram impregnados pelo método de imersão em uma suspensão contendo 2% (m/m) de  $\text{TiO}_2$ -P25 e secos na estufa a uma temperatura de  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 60 min. As espumas foram então deixadas imersas em um béquer com 100 mL de água ultrapura, através de uma fita de nylon, sob agitação de 60 rpm, durante 5 min. A Figura 26 mostra graficamente a quantidade de

catalisador aderida na superfície e a quantidade que continuou fixa após a imersão em água ultrapura para cada material estudado.

Figura 26 – Massa de  $\text{TiO}_2$  aderida à superfície dos suporte analisados, antes (■) e após a lavagem (■).



Fonte: o autor.

Pode-se perceber que a estrutura que apresentou maior afinidade com o  $\text{TiO}_2$  foi a FPU, já que a massa de catalisador imobilizada foi de 10,6 mg e no teste de lixiviação acabou perdendo apenas 1,7 mg. O pior resultado de imobilização foi encontrado para a fibra sintética, onde apenas 3,2 mg de  $\text{TiO}_2$  ficaram agregados a superfície, muito provavelmente devido ao material apresentar menor área superficial do que os demais. Porém o material que apresentou menor afinidade com o catalisador foi o EPU, onde 4,7 mg de  $\text{TiO}_2$  acabaram lixiviando.

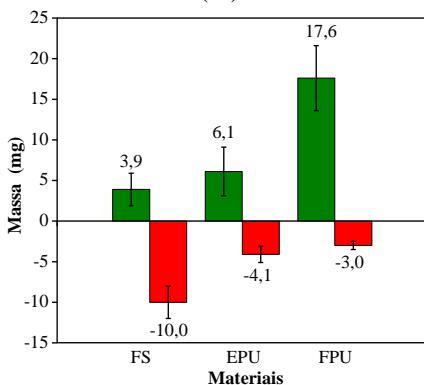
Portanto, o material que demonstrou uma maior afinidade com o catalisador foi a espuma FPU, que além de apresentar uma maior massa de  $\text{TiO}_2$  aderida, também foi a que menos apresentou lixiviação.

Posteriormente, novas amostras foram preparadas por imersão e então submetidas a um tratamento térmico, a 150 °C durante 10 min para que fosse determinado o efeito da temperatura no material impregnado, como pode ser percebido na Figura 27, onde nota-se que a fibra sintética acabou perdendo massa após o tratamento térmico. Outro fato verificado visualmente é que esse material acabou se esfureando, possivelmente porque a temperatura de degradação do material é alcançada.

Já para a espuma azul (EPU), sabe-se que massa de catalisador foi perdida (4,1 mg), porém pela análise visual pós tratamento, não se pode perceber perda de massa ou da característica estrutural do material.

O melhor resultado encontrado foi novamente o da espuma cinza (FPU), que perdeu 3,0 mg de massa de catalisador, e também visualmente não apresentou mudança da característica estrutural.

Figura 27 – Efeitos do tratamento térmico a 150 °C e 10 min nos suportes estudados; massa de TiO<sub>2</sub> aderida à superfície (■); massa perdida após tratamento térmico (■).

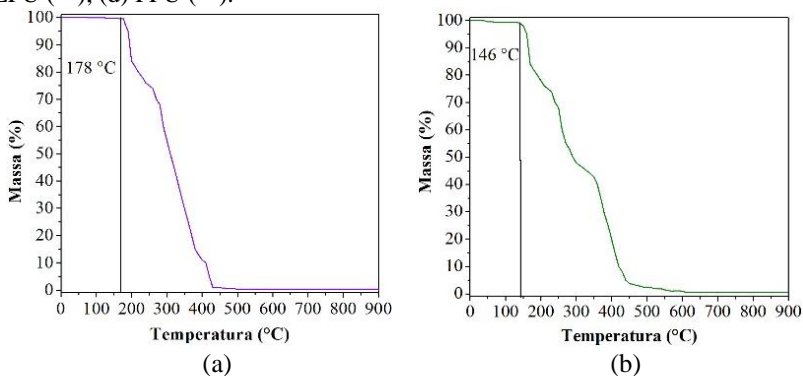


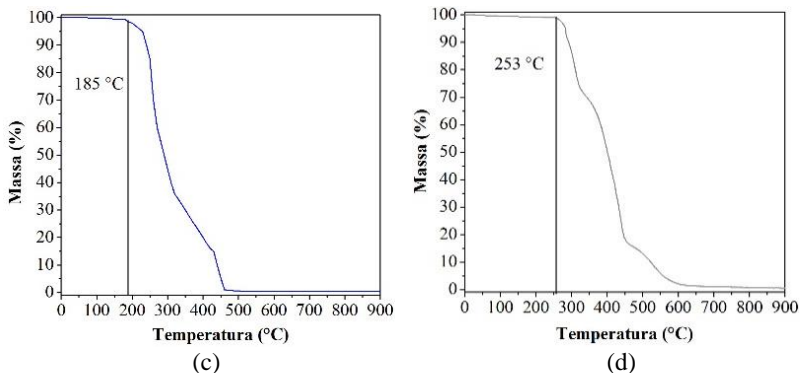
Fonte: o autor.

#### 4.1.2.1.1 Resultados das análises termogravimétricas (TGA)

Para se ter uma noção aproximada da temperatura de início da degradação dos materiais foram realizadas análises termogravimétricas (TGA), como pode ser notado na Figura 28, que representa os monólitos de acetato de celulose (MAC), a fibra sintética (FS), a espuma azul (EPU) e a espuma cinza (FPU), respectivamente.

Figura 28 – Análise termogravimétrica (TGA) dos (a) MAC (■); (b) FS (■); (c) EPU (■); (d) FPU (■).





Fonte: o autor.

Pode-se perceber que o início da perda de massa para o MAC se dá em 178 °C, o que possibilitaria a aplicação de um tratamento térmico a uma temperatura abaixo desse valor. Já para a FS, pelo teste térmico preliminar realizado e pela figura acima, se percebe que de fato, o início da perda de massa se dá em aproximadamente 146 °C, o que impossibilitaria a utilização de qualquer técnica de impregnação que envolvesse temperaturas superiores.

A EPU apresenta uma temperatura de início de perda de massa superior, em torno de 185 °C, porém mesmo com o tratamento térmico realizado ainda ocorreu a perda de massa de catalisador (Figura 27), o que demonstra que não ocorreu a fixação desejada e que um tratamento adicional deveria ser realizado.

O material que melhor suportaria algum tipo de tratamento térmico para a fixação do catalisador seria a FPU, visto que a perda de massa da amostra se deu em aproximadamente 253 °C.

#### 4.1.2.1.2 Resultados da calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Para melhor avaliar as características dos materiais utilizados e para descobrir as mudanças que ocorrem em suas estruturas em função da temperatura, foi realizada uma análise DSC, que permite obter informações qualitativas e quantitativas sobre mudanças físicas e químicas que envolvem processos endotérmicos (absorção de calor), exotérmicos (liberação de calor) ou mudanças de capacidade calorífica.

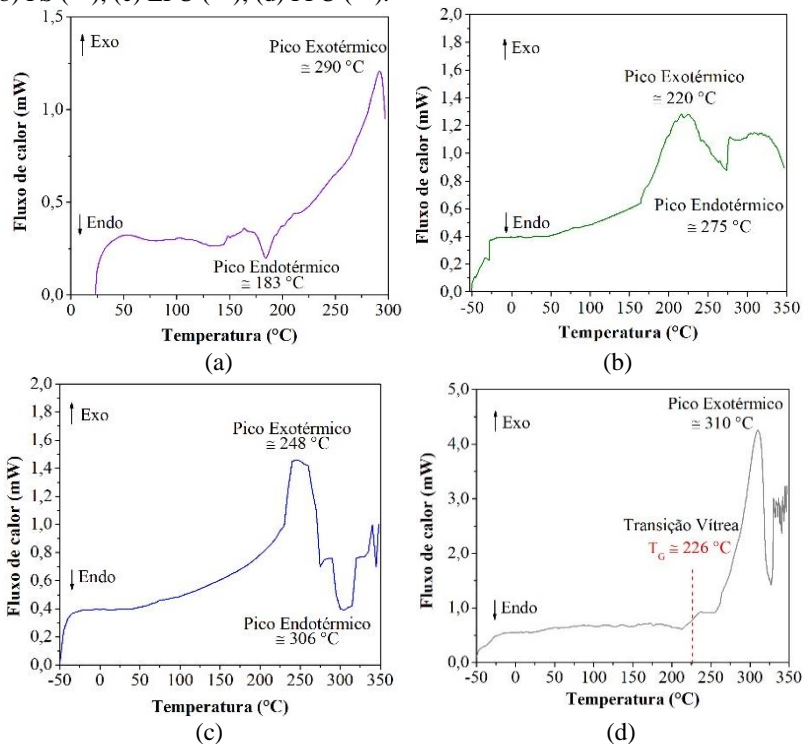
Portanto, o objetivo principal da análise foi determinar a temperatura de transição vítrea dos materiais, permitindo conhecer a temperatura em que as moléculas dos polímeros passam da fase rígida para um estado vítreo. Nessa condição, a energia interna do material ainda



não é suficiente para que ocorra o deslizamento de uma cadeia em relação à outra mas pode alterar as propriedades do material, como por exemplo: capacidade calorífica, coeficiente de expansividade térmica e propriedades viscoelásticas (CANEVAROLO, 2004).

Descobrimo-se a temperatura em que a transição vítrea tem início, pode-se aplicar um tratamento térmico ao material impregnado com  $\text{TiO}_2$  de modo que suas partículas penetrem na superfície do material utilizado como suporte, fazendo parte de sua estrutura e aumentando assim o grau de aderência. A Figura 29 traz os resultados da calorimetria diferencial de varredura (DSC) para os materiais testados como suporte. Os resultados representados são relativos a segunda rampa de aquecimento.

Figura 29 – Calorimetria diferencial de varredura (DSC) dos (a) MAC (■); (b) FS (■); (c) EPU (■); (d) FPU (■).



Fonte: o autor.

Para o MAC, a FS e a EPU, pode-se perceber que não existe uma mudança de linha de base, podendo-se dizer que a temperatura de

transição vítrea dos materiais não foi identificada. Analisando-se os picos endotérmicos, pode-se concluir que a degradação dos materiais FS e EPU ocorre em aproximadamente 275 °C e 306 °C, respectivamente.

Para o MAC, pelo pico endotérmico, percebe-se que a fusão ocorre a 183 °C e pelo pico exotérmico, pode-se concluir que a oxidação do material ocorre em 290 °C aproximadamente, decompondo-se a partir dessa temperatura. Já para a FS, o pico exotérmico a aproximadamente 220 °C demonstra a temperatura de cristalização do material, podendo-se perceber que praticamente não ocorre oxidação, visto que uma linha quase reta segue após o pico de fusão, sendo que o material se decompõe muito próximo da temperatura de 280 °C. Para a EPU, o pico exotérmico de cristalização encontra-se a aproximadamente 248 °C, não se podendo afirmar com certeza se ocorre oxidação a partir da temperatura de 330 °C, visto que é difícil diferenciar se o restante da curva refere-se a ruído de leitura ou a faixa de decomposição do material.

Para a FPU, consegue-se perceber claramente a mudança da linha de base, ficando evidente a faixa de transição vítrea do material, que ocorre entre 215 e 237 °C aproximadamente, com valor médio em 226 °C. Na temperatura de aproximadamente 310 °C tem-se a cristalização, no pico exotérmico. A temperatura de fusão aparenta ocorrer na temperatura 330 °C, porém não é possível afirmar com certeza, visto que após esse valor o gráfico passa a demonstrar um certo tipo de ruído, o que muito provavelmente significa que tem início a decomposição do material.

Como a temperatura de transição vítrea da espuma cinza foi encontrada, tentou-se explorá-la para tentar agregar o catalisador TiO<sub>2</sub> - P25 de uma maneira mais eficiente. Para entender o que ocorre na temperatura de transição vítrea deve-se ter em mente que as propriedades físicas nos materiais poliméricos. Eles dependem da mobilidade da cadeia polimérica, e assim, estão associadas a restrições nos graus de liberdade translacionais, rotacionais e vibracionais. Dessa forma, a medida que a temperatura diminui restringe-se a energia fornecida e consequentemente os movimentos moleculares. Abaixo da T<sub>g</sub> o material encontra-se em um estado vítreo em que sua energia interna não é suficiente para que ocorra o deslizamento de uma cadeia em relação à outra e, portanto, as cadeias moleculares não apresentam mobilidade e o material torna-se rígido. Com o aumento da temperatura, a energia fornecida ao material torna-se suficiente para que as cadeias da fase amorfa adquiram mobilidade (HOOGENBOOM, 2019). Com essa mobilidade das cadeias, é possível inserir entre elas o TiO<sub>2</sub> de modo que quando o material tornar-se rígido novamente, ou seja, quando estiver a temperatura ambiente, as moléculas de TiO<sub>2</sub> estarão incorporadas intrinsecamente a superfície do material

FPU e por consequência lixiviarão menos com as reações, possibilitando um maior número de reusos. A transição vítrea se reflete macroscopicamente através de mudanças em vários tipos de propriedades, como por exemplo: capacidade calorífica, coeficiente de expansividade térmica e propriedades viscoelásticas (DEMEUSE, 2014).

Como em todas as análises o material que apresentou os melhores resultados foi o material FPU, da marca FoamPartner GmbH, optou-se por utiliza-lo nos próximos experimentos. Além disso, essa espuma possui tamanho de poros maiores e mais dispersos entre si, permitindo uma melhor passagem da radiação.

Através de ensaios de actinometria mediu-se que o fluxo fotônico do reator anular sem e com os materiais estudados inseridos, conforme demonstra a Tabela 14.

Tabela 14 – Resultados dos ensaios de actinometria para cada material estudado.

<b>Material</b>	<b>Fluxo fotônico (Einstein s<sup>-1</sup>)</b>
Apenas reator	$1,67 \times 10^{-6}$
MAC	$1,84 \times 10^{-7}$
FS	$1,12 \times 10^{-7}$
EPU	$1,67 \times 10^{-6}$
FPU	$1,09 \times 10^{-6}$

Fonte: o autor.

Portanto, pode-se concluir que o material que apresenta menor resistência a transferência de fótons é o FPU, visto que as células da estrutura são maiores o que permite a interação da radiação UVA com a superfície do material em todo o reator e também com os coletores parabólicos.

Das características importantes buscadas para no suporte a ser utilizado no reator tubular, a esponja cinza FPU apresentou:

- afinidade com o fotocatalisador de modo que aparenta ser possível ocorrer uma ancoragem estável;
- uma elevada área superficial;
- estabilidade contra a degradação por radicais oxidativos fortes gerados pelo fotocatalisador quando sua superfície é irradiada;
- ser um material inofensivo, quimicamente inerte e mecanicamente estável com alta durabilidade;
- possuir natureza hidrofóbica, o que lhe dá uma vantagem adicional para pré-concentrar o catalisador na superfície;

- ser barato e prontamente disponível;
- ser um material termoplástico, que possui propriedades termo suavizantes que aumentam a facilidade de revestimento  $\text{TiO}_2$  por métodos de tratamento térmico simples.

#### 4.1.2.2 Escolha do aditivo

Os aditivos a serem utilizados foram escolhidos na literatura, de acordo com características propícias para ancoragem do catalisador  $\text{TiO}_2$  - P25 em suportes com aspectos semelhantes ao escolhido para dar prosseguimento aos experimentos. A adição de aditivos na suspensão de impregnação visa aumentar a massa de catalisador imobilizada e também melhora a adesão das partículas de catalisador no suporte, diminuindo assim a lixiviação. Os aditivos utilizados foram: Triton X (TX); Glutaraldeído (GL); Ácido Cítrico (AC); e Alginato de Sódio (ALG).

O Triton X (TX) é um surfactante não iônico que quando despejado em meio aquático em elevadas concentrações, apresenta perigo para os organismos aquáticos, resultando em mutações e mortes (DAYEH *et al.*, 2004). Seu ponto de ebulição é de 200 °C e, portanto, para que o mesmo seja utilizado como um incremento nos experimentos de impregnação de  $\text{TiO}_2$ , já que o mesmo é um ótimo dispersante para o catalisador, necessita-se aplicar um tratamento térmico com temperatura superior a 200 °C de modo que o mesmo seja evaporado. Como a temperatura de transição vítrea da espuma selecionada como suporte fica na faixa de 215 °C e 237 °C, têm-se uma boa justificativa para utilizar o Triton X como dispersante e posteriormente evapora-lo, o que ainda tenderá a melhor a aderência das partículas de catalisador na superfície do suporte.

O Glutaraldeído (GL) é um dialdeído saturado, com odor pungente, miscível em água e da mesma forma que o Triton X, apresenta toxicidade aguda para alguns organismos aquáticos. Sua temperatura de ebulição com uma concentração de 50 % é de 101 °C e puro de 187 °C. Porém como o objetivo de sua utilização é a formação de ligação cruzada, não deseja-se evapora-lo, sendo portanto inviável a aplicação de tratamento térmico e portanto a temperatura utilizada para a secagem do suporte impregnado com uma solução de  $\text{TiO}_2$  e Glutaraldeído foi de 35 °C, seguindo o proposto por Nicoletti (2014), que utilizou o Glutaraldeído para imobilizar enzimas em espumas de poliuretano.

O Ácido Cítrico (AC) é um ácido orgânico tricarbóxico fraco presente na maioria das frutas, sobretudo em cítricos como o limão e a laranja e é outro agente muito utilizado para formar ligações cruzadas. Sua temperatura de decomposição é de 175 °C, portanto a temperatura

utilizada para a secagem posterior a imersão em suspensão contendo  $\text{TiO}_2$  e Ácido Cítrico foi de 170 °C, de modo a não degrada-lo, seguindo o método proposto por Abou-Okeil (2008), que utilizou o Ácido Cítrico como agente reticulante para tecidos de algodão e  $\text{TiO}_2$ .

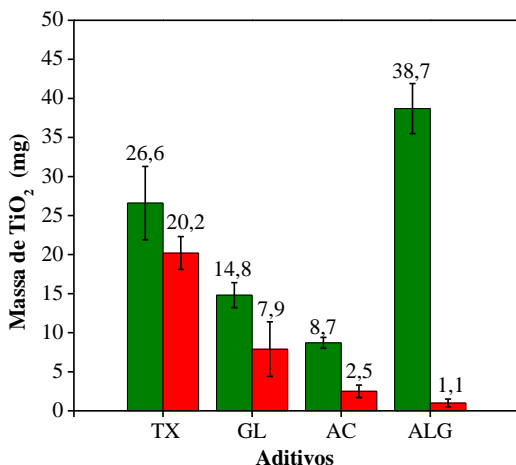
O Alginato (ALG) é o sal de sódio do ácido algínico e forma uma goma, quando extraído das paredes celulares das algas castanhas. É utilizado como modificador de superfícies e apresenta temperatura de derretimento maior do que 300 °C, visto que é um composto sólido. A temperatura utilizada para a secagem posterior a imersão em suspensão contendo  $\text{TiO}_2$  e Alginato de Sódio foi de 100 °C, seguindo o método proposto por Mihailović *et al.* (2010), que utilizou alginato para modificar a superfície de tecidos de poliéster com nano partículas de  $\text{TiO}_2$ .

A utilização de cada um dos aditivos apresenta, portanto, algumas particularidades intrínsecas a suas características físicas ou químicas, e para verifica-las, foram feitos testes de impregnação com e sem tratamento térmico, de modo a descobrir quais dos três que apresentam uma maior afinidade com o catalisador e com o suporte, além de realizar uma comparação entre os efeitos das temperaturas utilizados na literatura e da temperatura de transição vítrea da espuma de poliuretano cinza (FPU).

Primeiramente foi preparada uma suspensão para cada aditivo, contendo 2% (m/m) de  $\text{TiO}_2$ -P25 e 2% (m/m) de aditivo. Os materiais cortados em tamanhos iguais ( $2 \times 2 \times 2 \text{ cm}^3$ ) foram então impregnados pelo método de imersão e secos na estufa a uma temperatura de 50 °C durante 60 min. As espumas foram então deixadas imersas em um béquer com 100 mL de água ultrapura, através de uma fita de nylon, sob agitação de 60 rpm, durante 5 min. A Figura 30 mostra graficamente a quantidade de catalisador aderida na superfície e a quantidade lixiviada após a imersão em água ultrapura para cada aditivo estudado.

De todos os aditivos estudados, o Alginato de Sódio (ALG) aparentou imobilizar uma maior quantidade de  $\text{TiO}_2$ , entretanto, a mistura de imobilização contendo  $\text{TiO}_2$  e preparada com o ALG como aditivo, não é completamente líquida e sim algo semelhante a um gel. Portanto a massa aderida ao suporte não pertence somente as partículas de catalisador. Isso já era esperado pois o composto é conhecido por formar uma espécie de goma que envolve as partículas de catalisador em seu interior. Outro fator negativo é que após o teste de lixiviação, a amostra contendo o filme de  $\text{TiO}_2$  e alginato perdeu completamente a massa inicialmente aderida.

Figura 30 – Massa de  $\text{TiO}_2$  aderida à superfície do suporte antes (■) e após a lavagem (■), para cada tipo de aditivo estudado após tratamento térmico a  $50\text{ }^\circ\text{C}$  e 1 h; Triton X (TX); Glutaraldeído (GL); Ácido Cítrico (AC) e Alginato (ALG).



Fonte: o autor.

Dos demais aditivos utilizados, foi o Triton X (TX) que apresentou os resultados mais satisfatórios com uma temperatura de  $50\text{ }^\circ\text{C}$ , com uma maior massa de  $\text{TiO}_2$  aderida a superfície e uma menor massa lixiviada. Porém isso não quer dizer que se forem aplicadas outras condições de impregnação, os outros aditivos não possam apresentar resultados melhores e é por isso que se realizou mais 3 testes preliminares para cada aditivo antes de partir para o método de planejamento experimental.

Os testes realizados envolveram a mesma característica das soluções de impregnação anteriores, porém as temperaturas de secagem e o tempo de residência na mufla ou estufa foram diferentes, conforme pode ser percebido pela Tabela 15.

Tabela 15 – Temperatura de secagem e tempo de residência de amostras de FPU impregnadas com uma suspensão contendo 2% de  $\text{TiO}_2$  (m/m) e 2% de aditivo (m/m).

Aditivos	Temperatura e tempo de secagem		
	Estufa	Mufla	Mufla
TX	$35\text{ }^\circ\text{C}$ 2 hs	$150\text{ }^\circ\text{C}$ 30 min	$220\text{ }^\circ\text{C}$ 10 min
GL	$35\text{ }^\circ\text{C}$ 2 hs (NICOLETTI, 2014)	$100\text{ }^\circ\text{C}$ 30 min	$220\text{ }^\circ\text{C}$ 10 min

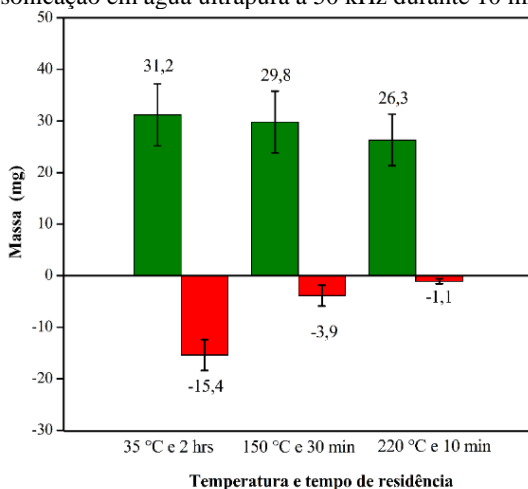
Aditivos	Temperatura e tempo de secagem		
	Estufa	Mufla	Mufla
AC	35 °C 2 hs	170 °C 10 min (ABOU-OKEIL, 2008)	220 °C 10 min
ALG	35 °C 2 hs	100 °C 30 min (MIHAILOVIĆ <i>et al.</i> , 2010)	220 °C 10 min

Fonte: o autor.

Para o Triton X (TX), na Figura 31, percebe-se que a impregnação é muito semelhante para todos os 3 casos, ficando a variação dentro da faixa do erro.

Já para a lixiviação, a configuração de temperatura e tempo de residência em que ocorre a menor perda de massa é a de 220 °C e 10 min, ou seja, a que leva em consideração a temperatura de transição vítrea do material FPU, o que é bom, visto que muito provavelmente o Triton X acabou evaporando.

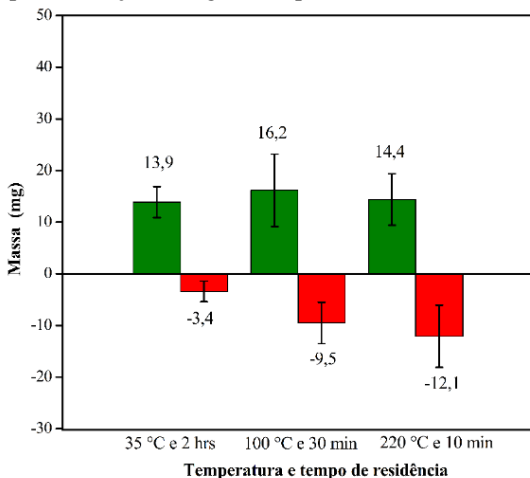
Figura 31 – Efeitos dos tratamentos térmicos para o Triton X (TX); (■) massa de TiO<sub>2</sub> aderida à superfície do suporte após a impregnação uma suspensão contendo 2% de TiO<sub>2</sub> (m/m) e 2% de aditivo (m/m); (■) massa de TiO<sub>2</sub> lixiviada após sonicação em água ultrapura a 50 kHz durante 10 min.



Fonte: o autor.

A Figura 32 mostra o que acontece quando a amostra impregnada com Glutaraldeído é submetida a diversas temperaturas e tempos de residências.

Figura 32 – Efeitos dos tratamentos térmicos para o Glutaraldeído (GL); (■) massa de  $\text{TiO}_2$  aderida à superfície do suporte após a impregnação uma suspensão contendo 2% de  $\text{TiO}_2$  (m/m) e 2% de aditivo (m/m); (■) massa de  $\text{TiO}_2$  lixiviada após sonicação em água ultrapura a 50 kHz durante 10 min.



Fonte: o autor.

Pode-se perceber novamente, a exemplo do Triton X, que a quantidade de  $\text{TiO}_2$  impregnada foi semelhante, ficando dentro da faixa de erro. Para a lixiviação de  $\text{TiO}_2$ , a configuração de temperatura e tempo de residência em que ocorre a menor perda de massa é a de 35 °C e 2 hs, conforme apresentado por Nicoletti (2014). Isso pode ser esperado, já que a temperaturas próximas a 101 °C, o Glutaraldeído passa a evaporar e muito provavelmente as ligações cruzadas são quebradas, fato que não ocorre a temperatura de 35 °C.

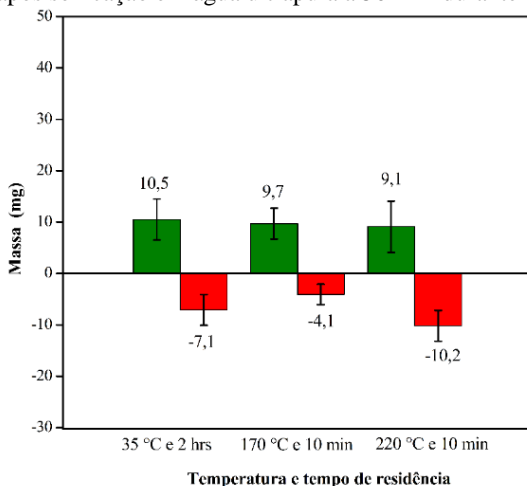
Pela Figura 33 pode-se perceber o comportamento do suporte quando impregnado com Ácido Cítrico.

Para o Ácido Cítrico pode-se perceber que a melhor configuração de temperatura e tempo de residência é 170 °C e 10 min, conforme preconizado por Abou-Okeil (2008), sendo que muito provavelmente, se houve algum tipo de ligação cruzada, as mesmas foram mantidas. Na temperatura de 220 °C e 10 min de tempo de residência percebe-se que a perda de massa foi superior a massa inicial impregnada. O que



aparentemente ocorre, é que quando uma temperatura superior à de evaporação do Ácido Cítrico é utilizada, acaba ocorrendo o derretimento da amostra.

Figura 33 – Efeitos dos tratamentos térmicos para o Ácido Cítrico (AC); (■) massa de  $\text{TiO}_2$  aderida à superfície do suporte após a impregnação uma suspensão contendo 2 % de  $\text{TiO}_2$  (m/m) e 2 % de aditivo (m/m); (■) massa de  $\text{TiO}_2$  lixiviada após sonicação em água ultrapura a 50 kHz durante 10 min.

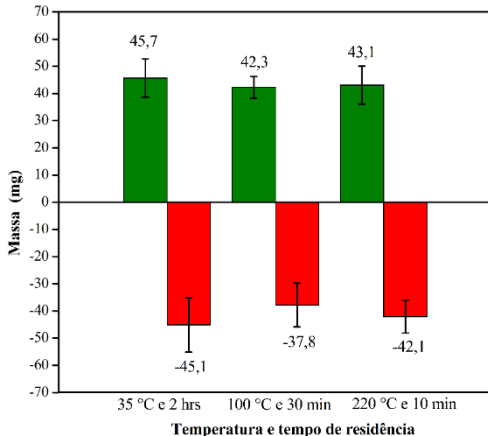


Fonte: o autor.

Para o Ácido Cítrico pode-se perceber que a melhor configuração de temperatura e tempo de residência é 170 °C e 10 min, conforme preconizado por Abou-Okeil (2008), sendo que muito provavelmente, se houve algum tipo de ligação cruzada, as mesmas foram mantidas. Na temperatura de 220 °C e 10 min de tempo de residência percebe-se que a perda de massa foi superior a massa inicial impregnada. O que aparentemente ocorre, é que quando uma temperatura superior à de evaporação do Ácido Cítrico é utilizada, acaba ocorrendo o derretimento da amostra.

Para o Alginato de Sódio (Figura 34), a melhor configuração de temperatura e tempo de residência ocorre em 100 °C e 30 min, conforme descrito por Mihailović *et al.* (2010), porém a massa lixiviada ainda é grande.

Figura 34 – Efeitos dos tratamentos térmicos para o Alginato de Sódio (ALG); (■) massa de  $\text{TiO}_2$  aderida à superfície do suporte após a impregnação uma suspensão contendo 2 % de  $\text{TiO}_2$  (m/m) e 2 % de aditivo (m/m); (■) massa de  $\text{TiO}_2$  lixiviada após sonicacção em água ultrapura a 50 kHz durante 10 min.



Fonte: o autor.

Portanto o Alginato de Sódio não será utilizado no planejamento experimental, já que acaba se por ter o mesmo problema que a utilização do catalisador  $\text{TiO}_2$  em suspensão, visto que o mesmo deveria ser posteriormente separado do efluente tratado.

#### 4.1.3 Planejamento experimental

Para o processo de aplicação da metodologia de planejamento experimental, devido à elevada quantidade de reagentes necessária para impregnar uma estrutura de PU no molde do reator tubular, optou-se primeiramente por aperfeiçoar o processo de impregnação do  $\text{TiO}_2$  na estrutura da FPU, utilizando-se estruturas menores ( $2 \times 2 \times 2 \text{ cm}^3$ ) e o reator em batelada com iluminação externa da Figura 13 demonstrada na seção Materiais e Métodos.

Como o objetivo é otimizar o processo de impregnação de catalisador na superfície do suporte, aumentando a massa impregnada, diminuindo a lixiviação, aumentando o reúso e gastando o mínimo possível de reagentes, deixa-se de lado a análise da interação entre os fatores e seus níveis, o que apesar de ser importante, não é o foco principal do trabalho. Portanto foi escolhido o método de Planejamento de Experimentos do tipo Taguchi com arranjo ortogonal L9, fazendo-se uma análise para verificar a possível configuração dos níveis de fatores que

apresentasse como resultado uma maior média (ANOM) dos fatores de resposta (Fator A). Para verificar a configuração dos níveis de fatores que tornam processo resistente à variação dos fatores de ruído, foi utilizada a característica quanto maior melhor (*the higher the better*).

A Tabela 16 mostra os resultados das variáveis de saída medidas ainda não normalizadas oriundas dos experimentos realizados seguindo-se o método de Taguchi ortogonal com arranjo L9. Lembrando que os experimentos foram realizados em duplicata e em ordem aleatória seguindo planejamento disposto pelo *software* Statistica.

Tabela 16 – Resultados em duplicata das variáveis de saída dos experimentos realizados.

Exp.	1ª Reação			Reúso		
	Massa de TiO <sub>2</sub> impreg. (mg)	Concentração de As(V) após 60 min (mg L <sup>-1</sup> )	Massa de TiO <sub>2</sub> impreg. após reação (mg)	Concentração de As(V) após 60 min (mg L <sup>-1</sup> )	Massa de TiO <sub>2</sub> impreg. (mg)	
Ordem	m <sub>mi</sub>	C <sub>i</sub>	m <sub>TiO<sub>2</sub>i</sub>	C <sub>Ri</sub>	m <sub>TiO<sub>2</sub>Fi</sub>	
1	6°	8,91	0,41	8,89	0,22	8,86
2	7°	4,74	0,37	4,71	0,15	4,66
3	15°	14,80	1,72	11,74	0,99	11,26
4	18°	19,20	0,30	19,17	0,47	19,13
5	9°	5,10	0,23	5,05	0,23	5,03
6	3°	6,10	1,91	5,86	1,59	5,79
7	4°	26,50	1,72	26,40	1,40	26,29
8	13°	11,00	0,88	10,29	1,14	10,11
9	14°	16,00	3,16	15,59	2,90	14,87
<b>Duplicatas</b>						
10	1°	8,41	0,37	8,39	0,20	8,36
11	10°	4,82	0,30	4,80	0,17	4,75
12	2°	13,22	1,69	10,40	0,84	9,94
13	17°	17,20	0,34	17,18	0,42	17,14
14	8°	5,10	0,23	5,07	0,30	5,05
15	11°	5,30	2,31	5,11	1,74	5,04
16	5°	36,00	1,91	35,88	1,21	35,76
17	12°	11,50	0,81	10,67	1,10	10,48
18	16°	31,50	2,66	30,99	2,96	30,12

Fonte: o autor.

Nota-se que os valores para a concentração de As(V) formado são baixos quando comparados com os resultados obtidos com o catalisador  $\text{TiO}_2$  em suspensão. Ensaio de actinometria com ferrioxalato de potássio para o reator tubular indicaram um fluxo fotônico do sistema de  $1,67 \times 10^{-6}$  Einstein  $\text{s}^{-1}$ , enquanto que para o reator em batelada com iluminação externa o fluxo fotônico do sistema foi de  $7,80 \times 10^{-8}$  Einstein  $\text{s}^{-1}$ , ou seja, cerca de 20 vezes menor, o que explicaria a diminuição da eficiência na reação de oxidação de As(III) e formação de As(V).

Os resultados relatados na Tabela 17 são valores médios de duas amostras em cada conjunto de condições experimentais para cada variável de parâmetro do processo. As médias dos parâmetros normalizados, o fator A resultante e a razão sinal/ruído são utilizados para prever a configuração ótima para maximizar o fator A e para verificar a configuração dos níveis de fatores que tornam processo resistente à variação dos fatores de ruído, através da característica quanto maior melhor (*the higher the better*).

Tabela 17 – Normalização dos resultados em duplicata das variáveis de saída.

Exp.	1ª Reação			Reúso		Fator A	Razão sinal/ruído
	% de $\text{TiO}_2$ impreg.	% As(V)	% de $\text{TiO}_2$ impreg.	% As(V)	% de $\text{TiO}_2$ impreg.		
	$x_i$	$g_i$	$z_i$	$k_i$	$h_i$	$A_i$	S/R
1	8,66	1,96	99,80	1,06	99,41	42,18	32,50
2	4,78	1,68	99,46	0,81	98,41	41,03	32,26
3	14,01	8,53	79,00	4,58	75,67	36,35	31,21
4	1,82	1,59	99,86	2,23	99,66	41,03	32,26
5	0,51	1,13	99,17	1,32	98,82	40,19	32,08
6	0,57	10,55	96,27	8,34	94,98	42,14	32,49
7	0,63	9,08	99,65	6,54	99,28	43,03	32,68
8	0,23	4,24	93,20	5,60	91,52	38,96	31,81
9	0,48	14,55	98,06	14,65	94,70	44,37	32,94

Fonte: o autor.

4.1.3.1 Análise do Fator A através da maximização da média das respostas de cada nível de cada fator (ANOM - método 1)

Como o principal objetivo do planejamento experimental aplicado no presente trabalho é o de maximizar as respostas e por consequência o Fator A, é feita uma análise através do método de Taguchi que busque um maior valor da média para cada fator, de modo a se selecionar os níveis

que apresentarem a maior resposta para o Fator A como constituindo a configuração ótima buscada.

Como os fatores de controle utilizados são variáveis de influência, que podem ser controladas nas operações rotineiras do processo e os fatores de ruído já tendem a serem controlados num ambiente laboratorial de modo a diminuir a variabilidade, optou-se por utilizar o método de Taguchi com a característica que analisa a maior média das respostas das variáveis de saída (Fator A) para cada fator.

Na aplicação do Método de Taguchi, no cálculo das médias de cada nível para cada fator, utilizadas para a construção dos gráficos, aplica-se a média observada em todos os experimentos conduzidos sob aquele nível fatorial em particular.

Na Tabela 18 pode se observar o valor da média aritmética do Fator A para os diferentes níveis dos parâmetros de controle e a diferença entre o valor máximo e o mínimo.

Tabela 18 – Média do Fator A para cada nível fatorial em particular.

Fatores	Média do Fator A			máx - min
	Nível 1	Nível 2	Nível 3	
<b>Concentração inicial de TiO<sub>2</sub> (% m/m)</b>	39,85	41,12	42,12	2,27
<b>Aditivo</b>	42,08	40,06	40,95	2,02
<b>Concentração de aditivo (% m/m)</b>	41,09	42,14	39,86	2,29
<b>Intensidade da ponteira (%)</b>	42,24	42,07	38,78	3,46

Fonte: o autor.

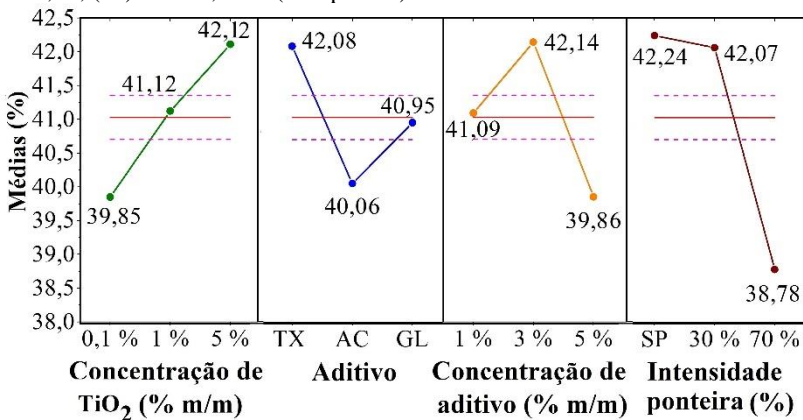
Os níveis de cada parâmetro de entrada que apresentaram os maiores valores para as médias identificam a configuração que maximiza a resposta do Fator A. Assim, pode se afirmar que a combinação ótima deverá ser 5% de concentração de TiO<sub>2</sub>, Triton X (TX) como aditivo com uma concentração de 3% e sem o uso da ponteira. A diferença no fator A utilizando-se diferentes concentrações de TiO<sub>2</sub> na suspensão de imobilização pode ser explicada pela resistência à transferência de massa, que diminui quando há uma massa maior de catalisador em suspensão. Pela mesma razão, o Triton X apresenta os melhores resultados, pois auxilia na dispersão das nanopartículas do catalisador na suspensão do revestimento e aumenta a chance de contato entre o TiO<sub>2</sub> e o suporte. O fato de a concentração de 3% de Triton X ter sido mais eficiente pode ser

explicada pela solubilidade do aditivo, uma vez que em concentrações mais elevadas, o mesmo não se dissolve e acaba precipitando no fundo do recipiente da suspensão de imobilização, levando consigo com uma parte do catalisador. Pode-se perceber que não existe grande diferença entre as médias para os níveis sem ponteira (SP) e 30% de intensidade da ponteira, porém para a intensidade de 70% a diferença torna-se considerável, o que sugere que um aumento na intensidade de sonicação dificulta a deposição das partículas de  $TiO_2$  no suporte, devido ao elevado grau de agitação das partículas e também é muito provável que, se alguma ligação química é formada entre o suporte, o aditivo e o catalisador, ela seja rompida devido a energia de cavitação.

A diferença entre o valor médio máximo e o valor médio mínimo para o fator A reflete o efeito direto de cada fator. Quanto maior a diferença entre os valor médio máximos e mínimos, mais significativo é o fator de controle. Pode ser visto na Tabela 18, que a maior diferença se refere à intensidade da ponteira, seguida pela concentração de aditivo, concentração de  $TiO_2$  e tipo de aditivo.

A representação gráfica dos valores das médias para o Fator A pode ser observada na Figura 35.

Figura 35 – Maximização da média para o Fator A (ANOM); (●) concentração inicial de  $TiO_2$ ; (●) aditivo; (●) concentração de aditivo, (●) ponteira; (-) média = 41,03; (---)  $\pm 2 \times 0,1626$  (erro padrão).



Fonte: o autor.

A análise de variância (ANOVA) foi realizada para descobrir a significância dos parâmetros de imobilização que afetam as variáveis de

saída e, conseqüentemente, o fator A. Estatisticamente, o teste F fornece uma análise, em algum nível de confiança, se as estimativas dos parâmetros são significativamente diferentes. Como pode ser visto na Tabela 19, todas as variáveis de controle têm um valor F grande, o que indica que a variação de todos os parâmetros do processo possuem um efeito significativo nas características da imobilização.

Tabela 19 – Análise ANOVA para a maximização da média do Fator A; (SQ) soma dos quadrados; (gl) graus de liberdade; (SMQ) soma da média dos quadrados; (F) valor F ; (Efeito) % de contribuição.

<b>Efeito</b>	<b>SQ</b>	<b>gl</b>	<b>SMQ</b>	<b>F</b>	<b>Efeito (%)</b>
<b>Concentração inicial de TiO<sub>2</sub> (% m/m)</b>	15,5145	2	7,7573	97,7514	17,39
<b>Aditivo</b>	12,3219	2	6,1610	77,6360	13,81
<b>Concentração de aditivo (% m/m)</b>	15,7120	2	7,8560	98,9954	17,61
<b>Intensidade da ponteira (%)</b>	45,6707	2	22,835 40	287,7543	51,19
<b>Residual</b>	0,7142	9	0,0793 6		

Fonte: o autor.

Como pode se perceber pela matriz ortogonal L9 apresentada na Tabela 10, não existe nenhum experimento que envolve a configuração ótima encontrada pela análise estatística. Portanto, necessita-se realizar um experimento com essa configuração de níveis dos fatores para verificar se as respostas obtidas e a razão sinal/ruído seriam realmente as melhores encontradas.

#### 4.1.3.2 Análise da razão sinal/ruído através da característica quanto maior melhor (*the higher the better* - método 2)

Utilizando-se o método de Taguchi para analisar a variabilidade entre as médias (Fator A) com suas duplicatas, faz-se o cálculo da razão sinal/ruído (S/R) baseado na característica quanto maior melhor (*the higher the better*), que reduz a variabilidade dos resultados, através da Equação 26 demonstrada na seção Materiais e Métodos.

Com a utilização desta metodologia, considera-se os fatores de controle e a existência de fatores de ruído afetando a resposta para testar a variabilidade do sistema e tentar diminuí-la.

No método Taguchi, a resposta que se pretende analisar é medida através da determinação da razão sinal/ruído (S/R), onde o termo sinal corresponde ao valor médio da característica estudada e o ruído refere-se ao quadrado do desvio padrão  $\sigma^2$  (variância). Portanto, quanto maior a razão S/R, menor será a variância.

A razão sinal/ruído pode também ser definida como o resultado da verificação da variabilidade entre a média do experimento e sua respectiva duplicata, visto que o interesse principal no trabalho é o resultado do conjunto dos fatores resposta, sendo que quanto maior forem, maior será a razão sinal/ruído e por consequência, menor será a variabilidade do método de impregnação desenvolvido, pois se otimizou as 5 variáveis de saída em conjunto.

A razão sinal/ruído (S/R), calculada para a característica quanto maior melhor (*the higher the better*) pela Equação 26 está demonstrada na Tabela 17.

Na Tabela 20 pode-se observar o valor médio da razão S/R para os diferentes níveis dos parâmetros de entrada e a diferença entre o valor máximo e o mínimo.

Tabela 20 – Médias da razão S/R para a característica quanto maior melhor (*the higher the better*).

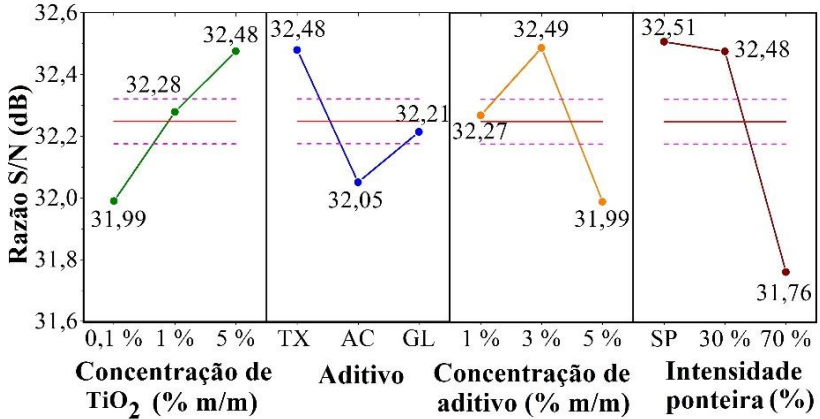
Fatores	Média da razão S/R (dB)			máx - min
	Nível 1	Nível 2	Nível 3	
<b>Concentração inicial de TiO<sub>2</sub> (% m/m)</b>	31,99	32,28	32,48	0,49
<b>Aditivo</b>	32,48	32,05	32,21	0,43
<b>Concentração de aditivo (% m/m)</b>	32,27	32,49	31,99	0,50
<b>Intensidade ponteira (%)</b>	32,51	32,48	31,76	0,75

Fonte: o autor.

A representação gráfica dos valores médios obtidos para a razão S/R pode ser observada para a característica quanto maior melhor (*the higher the better*) na Figura 36.



Figura 36 – Média Sinal/Ruído para os níveis dos fatores para a característica quanto maior melhor (*the higher the better*); (●) concentração inicial de TiO<sub>2</sub>; (●) aditivo; (●) concentração de aditivo; (●) ponteira; ( - ) média = 32,25; (---)  $\pm 2 \times 0,0360$  (erro padrão).



Fonte: o autor.

Os valores mais altos de S/R identificam as configurações dos parâmetros de entrada que minimizam os efeitos de ruído. Assim, pode-se afirmar que a combinação ótima para diminuir a variabilidade deverá ser igual à encontrada para o método de maximização do Fator A, ou seja, os níveis dos fatores que maximizam a resposta são também os que maximizam a razão sinal/ruído e, portanto, diminuem a variabilidade.

A Tabela 21 mostra a análise ANOVA para o método da razão sinal/ruído com a característica quanto maior melhor. Novamente pode-se concluir que os resultados são muito parecidos com o do primeiro método de análise aplicado, seguindo a mesma tendência.

Tabela 21 – Análise ANOVA para a característica S/R quanto maior melhor (*the higher the better*); (SQ) soma dos quadrados; (gl) graus de liberdade; (SMQ) soma da média dos quadrados; (F) valor F; (Efeito) % de contribuição.

Efeito	SQ	gl	SMQ	F	Efeito (%)
Concentração inicial de TiO <sub>2</sub>	0,7160	2	0,3580	90,6205	17,17
Aditivo	0,5602	2	0,2801	70,8973	13,43
Concentração de aditivo (% m/m)	0,7518	2	0,3759	95,1429	18,03

Efeito	SQ	gl	SMQ	F	Efeito (%)
<b>Intensidade da ponteira (%)</b>	2,1424	2	1,0712	271,1394	51,37
<b>Residual</b>	0,0356	9	0,0040		

Fonte: o autor.

Pela Tabela 20, através da coluna da diferença entre o valor máximo e mínimo das médias de cada nível e também pela Tabela 21, pode-se perceber que o fator que mais afeta a variabilidade da propriedade em análise (Fator A) é a intensidade da ponteira, seguido da concentração de aditivo, da concentração inicial de  $TiO_2$  e por último o tipo de aditivo utilizado, ou seja, os mesmos que mais afetaram sua magnitude na primeira análise aplicada.

#### 4.1.3.3 Experimento de confirmação

Como pode ser percebido pelas duas análises realizadas pelo método de Taguchi – maior média e razão sinal/ruído quanto maior melhor – a combinação ótima de níveis dos fatores (5% de concentração de  $TiO_2$ , Triton X (TX) como aditivo com uma concentração de 3% e sem o uso da ponteira) não se encontra no arranjo ortogonal L9 previsto anteriormente (Tabela 10) e portanto necessitou ser feito para confirmar se realmente os resultados previstos fazem sentido e realmente otimizaram a impregnação de  $TiO_2$  no suporte de PU. A Tabela 22 mostra a configuração ótima e os resultados do experimento de confirmação, que foi feito em duplicata.

Tabela 22 – Resultados do experimento com configuração ótima dos níveis das variáveis de entrada juntamente com a média do Fator A ótima prevista pelo 1º método e a razão S/R ótima esperada pelo último método.

<b>Experimento ótimo</b>	<b>Níveis</b>	
Concentração de $TiO_2$ na suspensão (% m/m)	5	
Aditivo	TX	
Concentração de aditivo (% m/m)	3	
Intensidade da ponteira (%)	SP	
<b>Fatores de saída</b>	<b>Respostas</b>	
	<b>1</b>	<b>2</b>
% de massa de $TiO_2$ impregnada	0,75	0,69
% de As(V) no meio após 1ª reação	12,55	13,25
% de $TiO_2$ Impregnada após 1ª reação	99,95	99,90

Fatores de saída	Respostas	
	1	2
% de As(V) no meio após reúso % de TiO <sub>2</sub>	12,15	12,25
% de TiO <sub>2</sub> impregnada após reúso	99,90	99,85
Fator A (%)	45,06	45,19
Média do Fator A (%)	45,13	
Razão S/R (dB)	33,09	
<b>Fator A esperado (%)</b>	<b>45,50</b>	
<b>Razão S/R esperada (dB)</b>	<b>33,21</b>	

Fonte: o autor.

Com o experimento de confirmação, percebe-se que o valor experimental encontrado para o Fator A (45,13%) ficou muito próximo do valor previsto pelo método de Taguchi (45,50%) com a característica de maximizar a média (método 1), com uma diferença de 0,37%. Já para o método 2, da razão sinal/ruído com a característica quanto maior melhor, o valor experimental encontrado foi de 33,09 dB enquanto que o valor previsto foi de 33,21 dB, com uma diferença de 0,12 dB.

Portanto pode-se concluir que com a aplicação do método de Taguchi, tanto com a análise da maior média como pela análise da razão sinal/ruído, conseguiu-se alcançar o objetivo, visto que os valores encontrados experimentalmente são muito próximos dos valores esperados e são também os maiores valores encontrados, se for levado em conta as combinações realizadas com o arranjo L9.

Com os níveis ótimos dos fatores que maximizem o Fator A e também a razão sinal/ruído, procedeu-se para a produção dos suportes impregnados com TiO<sub>2</sub> em maior escala, de modo a utiliza-los no reator tubular.

#### 4.1.4 Preparo e caracterização da espuma de poliuretano (FPU)

Para caracterizar as espumas através das análises FTIR e MEV, e também para verificar a sua eficiência na oxidação do As(III) no reator tubular, foram preparadas espumas com configurações diferentes. Como referência foi utilizada uma amostra de espuma pura (amostra Y). Para comprovar a eficiência do método de impregnação apontado pelo planejamento experimental, foi preparada uma espuma utilizando-se as condições ótimas descobertas, ou seja, 5% de concentração de TiO<sub>2</sub> na solução de imobilização, Triton X (TX) como aditivo com uma concentração de 3% e sem o uso da ponteira (amostra A). Para verificar o efeito do tratamento térmico foi preparada uma espuma onde a

suspensão de impregnação continha as mesmas massas e componentes da amostra A, porém sem a aplicação do tratamento térmico, havendo apenas a secagem na estufa a 35 °C durante 2 hs. Essa espuma foi chamada de amostra B. Para avaliar o efeito do uso de aditivo na suspensão de impregnação, foi preparada uma amostra sem Triton X, utilizando-se apenas 5% em massa de TiO<sub>2</sub> e água, com a aplicação de igual tratamento térmico da amostra A. Essa amostra foi chamada de amostra S. A amostra A foi utilizada por 6 (seis) vezes em reações de oxidação no reator tubular para que o reúso fosse avaliado. Essa amostra foi chamada de A<sub>6</sub>. A Figura 37 mostra as espumas preparadas e Tabela 23 traz as suas características.

Figura 37 – Imagens das espumas impregnadas; (a) amostra Y; (b) amostra A; (c) amostra B; (d) amostra S; (e) amostra A<sub>6</sub>.



(a)



(b)



(c)



(d)



(e)

Fonte: o autor.

Tabela 23 – Características das amostras preparadas para uso no reator tubular.

Amostras	Massa de TiO <sub>2</sub> impreg. (mg)	% Massa de TiO <sub>2</sub> impreg.	Massa de TiO <sub>2</sub> impreg. por massa de suporte (mg g <sup>-1</sup> )	% impreg. após 1 <sup>a</sup> reação
Y	–	–	–	–
A	293,30	1,17	47,14	99,24
B	280,90	1,12	44,46	89,12
S	98,80	0,39	20,16	92,61
A <sub>6</sub>	277,80	–	44,65	–

Fonte: o autor.

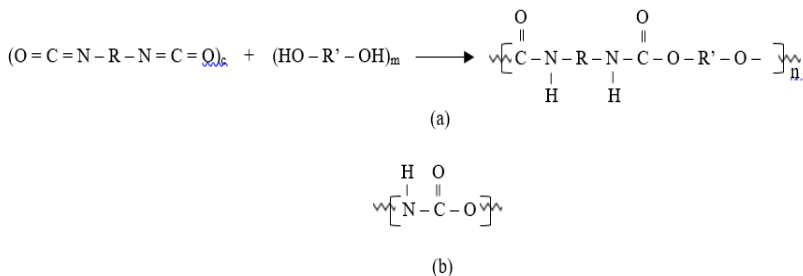
Pode-se perceber que a amostra A impregnou cerca de 12,40 mg e 194,50 mg de TiO<sub>2</sub> a mais do que as amostra B e S, respectivamente. A amostra B também impregnou 182,10 mg de TiO<sub>2</sub> a mais do que a amostra S. Isso mostra a importância do aditivo Triton X (TX) utilizado, já que o mesmo, provavelmente por ter um papel fundamental na dispersão das partículas na suspensão de impregnação, acaba permitindo que uma maior transferência de massa ocorra e por consequência, uma maior quantidade de nanopartículas se deposite na superfície do suporte. Além disso, o Triton X é conhecido por realizar *crosslink* entre poliuretanos e as nanopartículas de TiO<sub>2</sub> (ATHANASIOU *et al.*, 2014). Outra característica importante observada é o efeito do tratamento térmico, já que a amostra A continuou com 99,24% da massa inicial de catalisador impregnada após a primeira reação, a amostra B, que não fez uso do tratamento térmico continuou com apenas 89,12% e a amostra S, apesar de impregnar menos massa de TiO<sub>2</sub>, acabou por perder menos massa por lixiviação quando comparada com a amostra B, permanecendo com 92,61%, muito provavelmente devido ao tratamento térmico utilizado. Já com relação a amostra A<sub>6</sub>, percebe-se que o total de massa de TiO<sub>2</sub> perdido em 6 reações foi de 15,50 mg. Com a realização de 6 reações, o volume de líquido utilizado foi de 9 L e considerando a perda de catalisador por reação como sendo uniforme, ter-se-ia uma concentração de TiO<sub>2</sub> no meio de 1,72 mg L<sup>-1</sup>. Segundo Kahru e Dubourguier (2010), apesar da toxicidade do TiO<sub>2</sub> variar com o organismo, estas nanopartículas são nocivas ao meio ambiente em concentrações superiores a 10 mg L<sup>-1</sup>. Portanto a quantidade lixiviada do suporte fica distante do limite que apresenta risco aos organismos aquáticos.

Analisando-se a massa de TiO<sub>2</sub> impregnada por massa de suporte, percebe-se que a espuma A foi a melhor e que a massa impregnada inicialmente não se deu porque a espuma da amostra tinha uma massa maior e sim porque as condições de impregnação utilizadas foram as melhores, até porque a massa das espumas limpas (sem catalisador) foram de 6,22 g, 6,32 g e 6,30 g, respectivamente, para as amostras A, B e S, ou seja, muito semelhantes, o que comprova também que o método de corte das espumas foi uniforme, apresentando espumas de semelhante massas e tamanhos se for considerada uma densidade uniforme.

#### 4.1.4.1 Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Como pode ser percebido pela Figura 38, o elemento estrutural característico de praticamente todos os poliuretanos é o grupo uretano. A sua polimerização ocorre a partir da reação de poliadição em etapas entre um isocianato (-N=C=O) com um polioliol (-OH), ambos com dois ou mais grupos funcionais. No processo de síntese, comumente são utilizados também extensores de cadeia, surfactantes e agentes de cura (SOARES, 2012).

Figura 38 – Reação geral da obtenção de poliuretano genérico (a) e ligação uretânica (b).



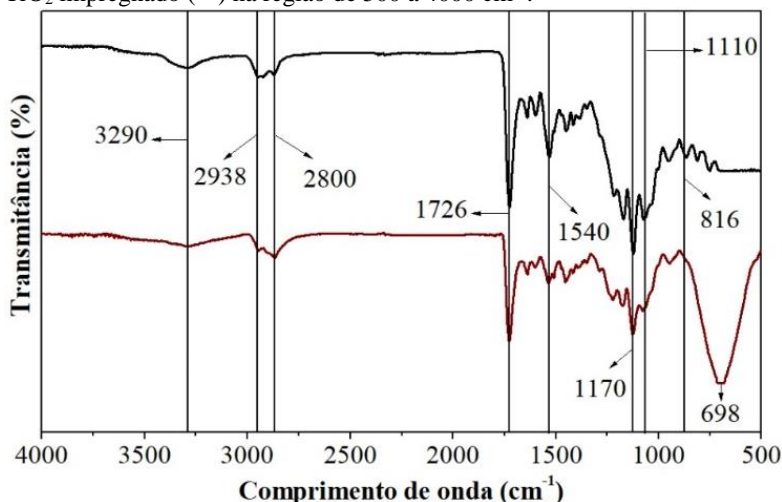
Fonte: adaptado de Kloss (2007).

A reação de adição é possibilitada pela presença da ligação dupla C=N dos isocianatos. Os átomos de hidrogênio reativos de polioliol ou grupo amino são adicionados ao átomo de nitrogênio do isocianato e os produtos da reação de adição geralmente são estáveis (PATRÍCIO, 2005).

Com o intuito de comprovar as características estruturais do material utilizado FPU e principalmente, demonstrar a presença de catalisador na superfície do suporte, foram realizadas duas análises FTIR, uma com a espuma pura (amostra Y) e outra com ela impregnada pela

configuração ótima (amostra A). Os resultados são demonstrados na Figura 39.

Figura 39 – Espectros de infravermelho da espuma pura (■) e da espuma com TiO<sub>2</sub> impregnado (■) na região de 500 a 4000 cm<sup>-1</sup>.



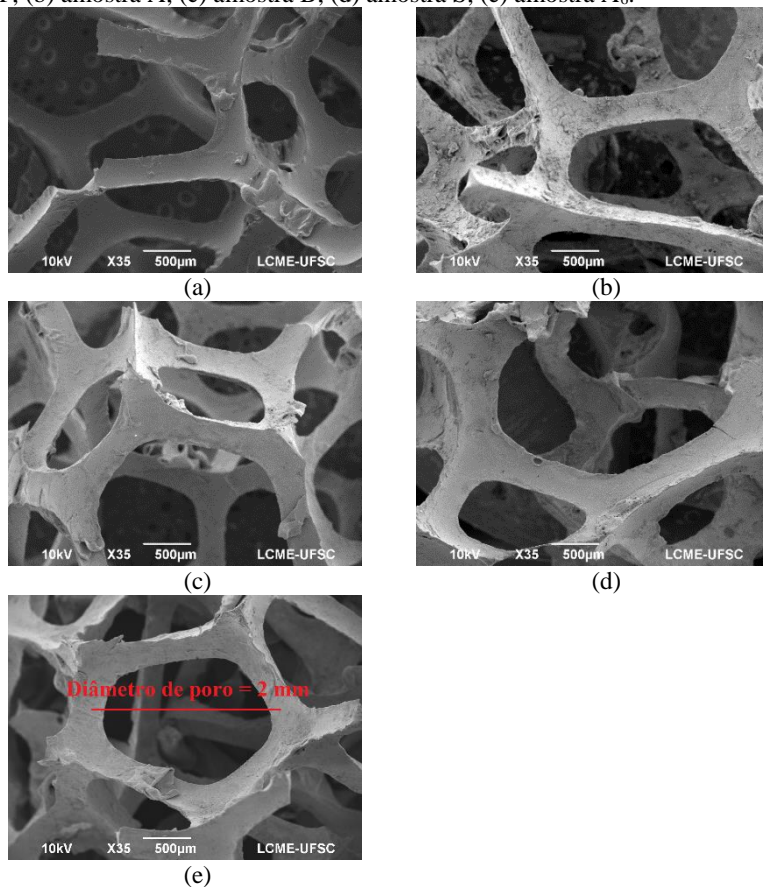
Fonte: o autor.

Esta análise possibilitou verificar, em ambas as curvas, as bandas características dos poliuretanos, em 3290 cm<sup>-1</sup> (N-H), 1726 cm<sup>-1</sup> (deformação axial de C=O), e 1540 cm<sup>-1</sup>, onde se intercalam a deformação angular de N-H e a ligação C-N (XU *et al.*, 2008). No intervalo de 2800-2938 cm<sup>-1</sup> é identificada a ligação alifática C-H e no intervalo de 1110-1170 cm<sup>-1</sup> é detectada a banda de estiramento correspondente ao oxigênio do grupo C-O-C (ZHU; HAN, 2010). A grande diferença entre as duas amostras se encontra no pico intenso de 698 cm<sup>-1</sup> existente na curva da espuma com TiO<sub>2</sub> impregnado, relacionada a ligação de estiramento Ti-O (SADEGHI *et al.*, 2011), o que comprova a presença das nanopartículas de TiO<sub>2</sub> na superfície do suporte polimérico.

#### 4.1.4.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para investigar a superfície da espuma FPU foi utilizada a microscopia eletrônica de varredura (MEV). Foram avaliadas as amostras Y, A, B, S e A<sub>6</sub>. Na Figura 40 é possível ver todas as amostras amplificadas 35 vezes e com uma média de diâmetro de poro de 2 mm.

Figura 40 – Imagens MEV avaliadas com magnificação de 35 vezes; (a) amostra Y; (b) amostra A; (c) amostra B; (d) amostra S; (e) amostra A<sub>6</sub>.

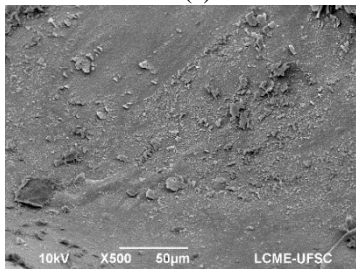
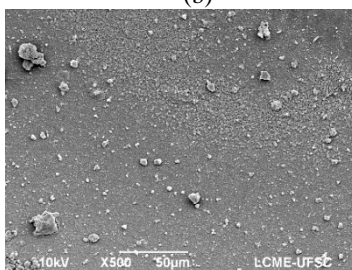
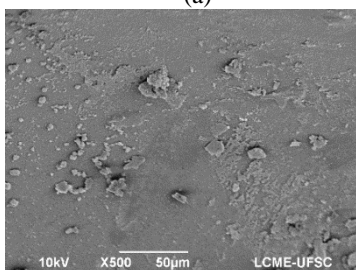
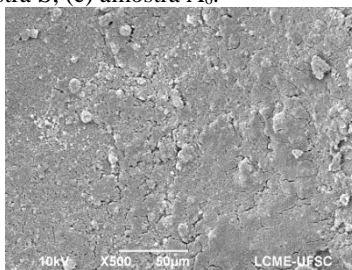
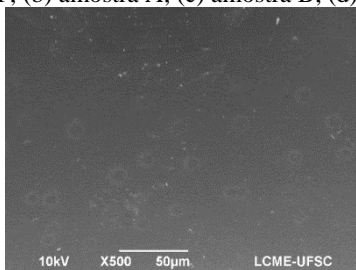


Fonte: o autor.

A principal diferença com a magnificação de 35 vezes é percebida entre as amostras Y e A, onde fica claro a presença de catalisador na amostra submetida ao método de impregnação estudado. Pode-se notar também que o tamanho dos poros do polímero é variado. Nas demais imagens (amostra B, S e A<sub>6</sub>) fica difícil de identificar a diferença entre os métodos de impregnação, porém em todas elas aparenta existir um filme homogêneo depositado sobre a superfície do suporte, fato este que é desmentido com as imagens das Figuras 41 e 42, com ampliações de 500x e 5000x, respectivamente.

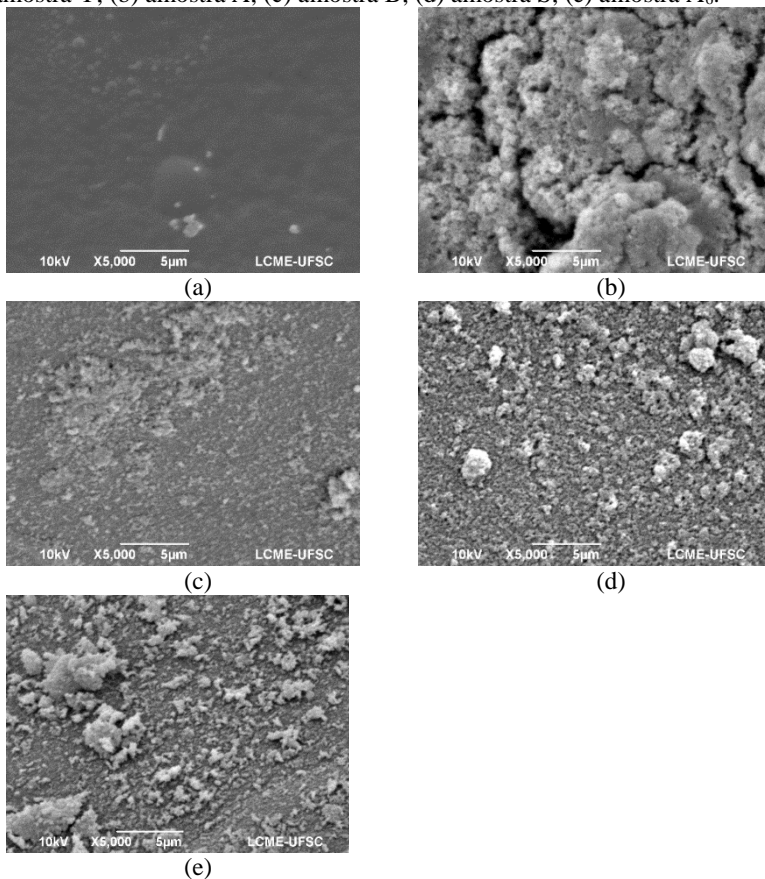


Figura 41 – Imagens MEV avaliadas com magnificação de 500 vezes; (a) amostra Y; (b) amostra A; (c) amostra B; (d) amostra S; (e) amostra A<sub>6</sub>.



Fonte: o autor.

Figura 42 – Imagens MEV avaliadas com magnificação de 5000 vezes; (a) amostra Y; (b) amostra A; (c) amostra B; (d) amostra S; (e) amostra A<sub>6</sub>.



Fonte: o autor.

Pode-se notar pelas imagens da análise MEV a correspondência com a Tabela 23. Na amostra Y (a), percebe-se que a superfície da espuma é praticamente lisa. Já na amostra A (b), com a aplicação do método de impregnação ótimo definido pelo planejamento experimental, é possível visualizar as partículas de TiO<sub>2</sub> bem aderidas a superfície, formando um filme praticamente uniforme. Devido ao tratamento térmico ter atingido a temperatura de transição vítrea do polímero, parece que as partículas de catalisador se encontram fundidas com a superfície do material, o que é reafirmado com a baixa taxa de lixiviação com o reúso.

Na amostra B (c) existe uma menor quantidade de catalisador presente na superfície e também não aparenta existir uma camada uniforme de catalisador sob a superfície da espuma. Acredita-se que isso se dá devido à ausência de tratamento térmico, visto que não é possível identificar fissuras ou sinais de fundição entre os dois materiais.

Na amostra S (d), onde não foi feito o uso do aditivo Triton X, também não existe a formação de um filme uniforme de catalisador e a quantidade de partículas depositadas também é menor quando comparada com a amostra A, porém é possível ver que devido ao tratamento térmico, as partículas de  $\text{TiO}_2$  aparentam estar melhor aderidas ao suporte do que na amostra B. Outra característica que fica evidente é a existência de grânulos maiores, o que evidência a importância do uso do Triton X, já que o mesmo diminui ou até mesmo impede a coalescência das partículas de  $\text{TiO}_2$ .

Nas imagens da amostra A<sub>6</sub> fica claro o efeito da lixiviação na superfície do suporte com o reuso, já que a uniformidade do filme é perdida em alguns locais e a quantidade de partículas aderidas aparenta ter diminuído.

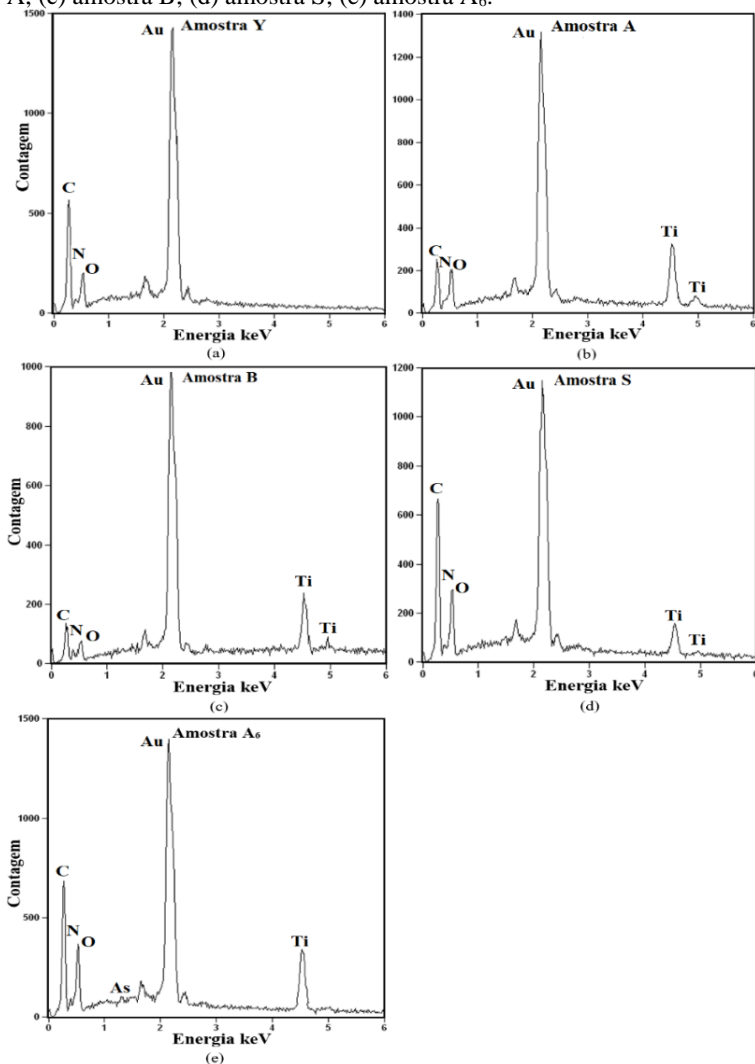
A formação de um filme de catalisador fica ainda mais evidente com a magnificação de 5000x para a amostra A, podendo-se perceber pequenas rachaduras resultantes do tratamento térmico. A formação do filme de catalisador nas amostras B e S é também nítida, porém com uma camada mais fina. A diferença no tamanho dos grânulos entre as amostras com Triton X e sem, também fica mais clara. Na imagem da amostra A<sub>6</sub>, percebe-se a remanência do filme, com uma espessura maior em alguns locais e com desgaste em outros.

#### *4.1.4.2.1 Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)*

Para avaliar a composição elementar da superfície das amostras, foi realizada uma análise EDS, conforme mostra a Figura 43.

Com essa análise é possível detectar os elementos presentes no material utilizado como suporte (espuma FPU), característicos do poliuretano, como o nitrogênio, carbono e oxigênio. Em todas as imagens é possível detectar-se um pico maior, relativo ao ouro, material utilizado no recobrimento das amostras.

Figura 43 – Espectros EDS dos suportes preparados sob diferentes condições com amplificação de 500x e tensão de aceleração de 10 kV; (a) amostra Y; (b) amostra A; (c) amostra B; (d) amostra S; (e) amostra A<sub>6</sub>.



Fonte: o autor.

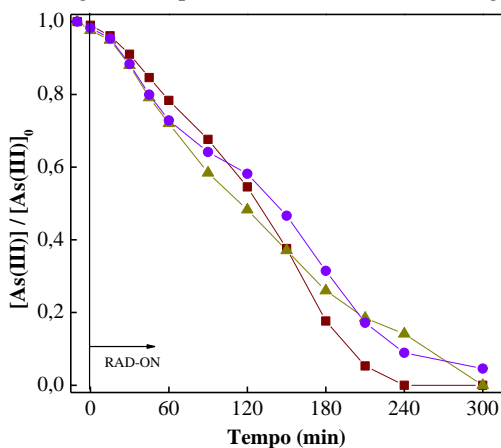
Na amostra Y, que é pura, logicamente não é possível se detectar a presença de catalisador, que está presente em todas as outras imagens. Na amostra A<sub>6</sub> é possível identificar-se um pequeno pico referente a

presença do elemento arsênio, o que já era esperado, visto que uma pequena porcentagem acabou adsorvendo na superfície do suporte após 6 reações de oxidação, porém é importante destacar, que mesmo após todas as reações, o catalisador continua presente sob a superfície do suporte.

#### 4.1.5 Ensaios com $\text{TiO}_2$ -P25 suportado em espuma de poliuretano (FPU) em reator tubular com radiação UVA

Para avaliar o potencial do sistema reator anular UVA/FPU- $\text{TiO}_2$  na oxidação de As(III) e também a lixiviação de catalisador, um conjunto de experimentos fotocatalíticos foi realizado, utilizando uma concentração inicial de As(III) de 0,27 mM (20 mg L<sup>-1</sup>), com pH controlado em 8 e temperatura de 20 °C. Primeiramente, foram realizados experimentos com o suporte A, B e S, conforme mostra a Figura 44.

Figura 44 – Influência do método de impregnação de  $\text{TiO}_2$  em FPU na reação de oxidação As(III) ([As(III)] = 20 mg/L) em um sistema de lâmpada UVA em pH 8 e 20 °C; espuma A = (■) 2,45 mM (196 mg L<sup>-1</sup>), espuma B = (▲) 2,34 mM (187 mg L<sup>-1</sup>) e espuma S = (●) 0,82 mM (66 mg L<sup>-1</sup>).



Fonte: o autor.

A Tabela 24 traz a massa de  $\text{TiO}_2$  presente na superfície de cada suporte, a concentração do mesmo no volume de 1,5 L e também os dados cinéticos das reações.

Tabela 24 – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem juntamente com o correspondente coeficiente de determinação ( $R^2$ ) para a oxidação de 0,27 mM de As(III) em pH 8 e 20 °C com utilizando-se FPU impregnado com  $TiO_2$  através de diferentes métodos.

Amostras	Catalisador $TiO_2$ (mM)	$k \times 10^3$ ( $min^{-1}$ )	$R^2$
<i>Efeito do sistema com <math>TiO_2</math> suportado em PU e lâmpada UVA na oxidação de As(III)</i>			
A	2,45	$7,0 \pm 0,9$	0,977
B	2,34	$6,3 \pm 0,5$	0,935
S	0,82	$5,8 \pm 0,6$	0,910

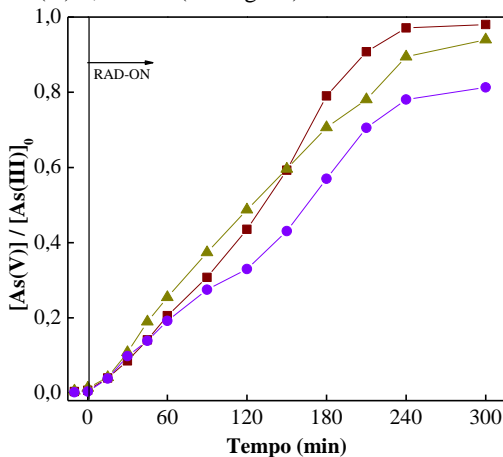
Fonte: o autor.

Como a configuração do reator tubular torna-se diferente com a adição do suporte, o fluxo fotônico também acaba variando, o que poderá afetar a reação de oxidação. O ensaio de actinometria com ferrioxalato de potássio indicou um fluxo fotônico de  $1,09 \times 10^{-6}$  Einstein  $s^{-1}$ , enquanto que para o mesmo reator sem o suporte o fluxo foi de  $1,67 \times 10^{-6}$  Einstein  $s^{-1}$ , ou seja, a variação foi pequena, visto que o tamanho dos poros da espuma é grande e permite que a radiação se espalhe eficientemente por todo o reator.

Dos 3 (três) sistemas de imobilização utilizados, o que apresentou melhores resultados na oxidação de As(III) foi a amostra A, preparada sob as condições definidas no planejamento experimental, com constante cinética de  $7,0 \text{ min}^{-1}$ , oxidando completamente o poluente em 240 min. A amostra B, sem o uso de tratamento térmico foi a segunda melhor, demorando entre 240 e 300 min para oxidar completamente o poluente, com constante cinética de  $6,3 \text{ min}^{-1}$ , o que já era esperado, visto que o suporte acabou apresentando maior lixiviação de catalisador, o que acabou aumentando a sua concentração em suspensão, facilitando a transferência de massa entre o contaminante e o  $TiO_2$ . A amostra S, acabou impregnando muito pouco catalisador devido à falta de aditivo, o que explica o menor valor para a constante cinética, de  $5,8 \text{ min}^{-1}$ , além de que o As(III) não foi completamente oxidado, restando 0,01 mM ( $0,9 \text{ mg L}^{-1}$  ou 5%) de As(III) no meio, bem mais do que os  $1,33 \times 10^{-4}$  mM ( $10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ ) permitidos pela legislação. A Figuras 45 demonstra a formação de As(V) para cada caso.

A Figura 45 mostra a formação de As(V) para cada caso.

Figura 45 – Influência do método de impregnação de  $\text{TiO}_2$  em FPU na reação de formação de  $\text{As(V)}$ ; ( $[\text{As(III)}] = 20 \text{ mg/L}$ ) com concentração inicial de  $\text{As(III)} = 0,27 \text{ mM}$  em um sistema com lâmpada UVA em pH 8 e  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ; espuma A = (■)  $2,45 \text{ mM}$  ( $196 \text{ mg L}^{-1}$ ), espuma B = (▲)  $2,34 \text{ mM}$  ( $187 \text{ mg L}^{-1}$ ) e espuma S = (●)  $0,82 \text{ mM}$  ( $66 \text{ mg L}^{-1}$ ).

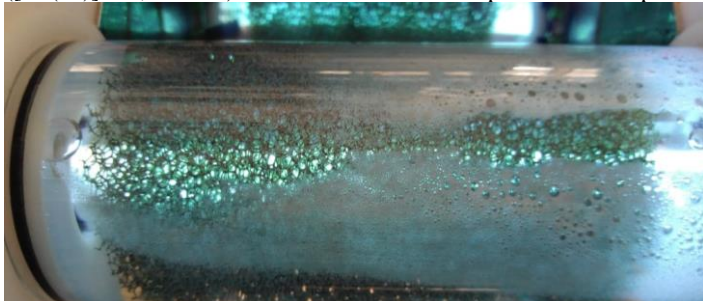


Fonte: o autor.

Analisando-se a Figura 45, fica evidente que a amostra A é a mais eficiente em todos os parâmetros analisados quando comparada com os outros métodos de impregnação utilizados nas amostras B e S, visto que a oxidação do poluente  $\text{As(III)}$  se dá em menos tempo (240 min) e a formação de  $\text{As(V)}$  é maior (0,26 mM), com uma menor porcentagem de adsorção de  $\text{As}_{\text{Total}}$  (3,82%). A amostra B forma 0,24 mM (94%) de  $\text{As(V)}$  e adsorve 6% de  $\text{As}_{\text{Total}}$ . Já a amostra S forma 0,21 mM (81%) de  $\text{As(V)}$  e adsorve 14% de  $\text{As}_{\text{Total}}$ , muito provavelmente devido ao fato de possuir muito pouco catalisador em sua superfície, apresentando falhas no filme formado e rachaduras em sua superfície devido ao tratamento térmico, com uma maior área superficial para a adsorção de  $\text{As}_{\text{Total}}$ .

Apesar dos resultados cinéticos da amostra B serem melhores do que a amostra S, acaba ocorrendo a liberação do surfactante Triton X (TX) da superfície da espuma para o meio reacional, conforme mostra a Figura 46.

Figura 46 – Reação de oxidação de As(III) utilizando o suporte B ( $[\text{As(III)}] = 0,27 \text{ mM}$ ) em um sistema com lâmpada UVA em pH 8 e 20 °C.

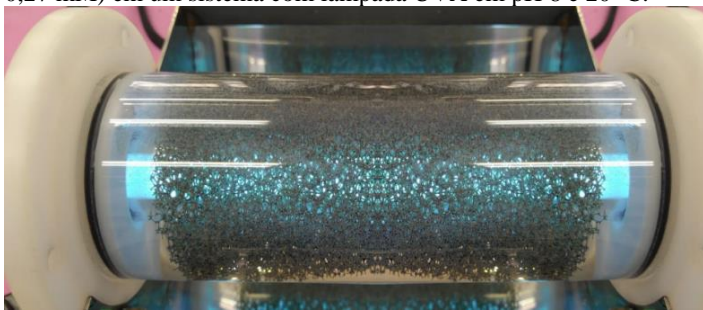


Fonte: o autor.

Devido a amostra B não ter sofrido tratamento térmico, o surfactante acabou não evaporando e acaba solubilizado no meio reacional. Portanto enquanto o problema do As(III) está sendo solucionado, acaba-se por criar um outro, a liberação de outro produto tóxico para o meio. O Triton X é conhecido por sua toxicidade e por causar mortes e mutações em organismos aquáticos (DAYEH *et al.*, 2004).

Para as amostras A e S, essa liberação de Triton X não ocorreu, já que ambas sofreram tratamento térmico e o surfactante acabou evaporando, já que seu ponto de ebulição é de 200 °C e de inflamação de 251 °C, segundo dados do fabricante. A Figura 47 mostra a reação de oxidação ocorrendo para o primeiro uso da amostra A.

Figura 47 – Reação de oxidação de As(III) utilizando o suporte A ( $[\text{As(III)}] = 0,27 \text{ mM}$ ) em um sistema com lâmpada UVA em pH 8 e 20 °C.



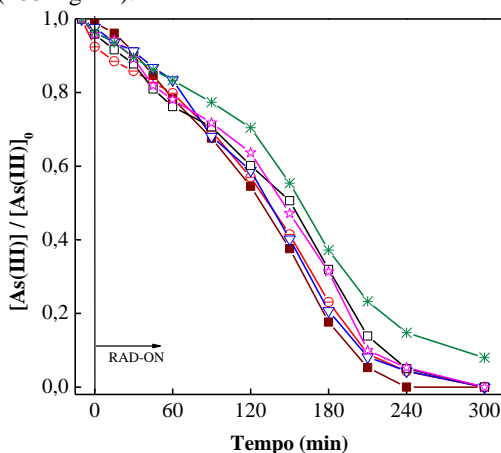
Fonte: o autor.



#### 4.1.5.1 Avaliação do reuso da amostra A

Como os melhores resultados foram apresentados pela amostra preparada através do método apontado pelo planejamento experimental, utilizou-se a mesma para que o reuso fosse avaliado. Lembrando que após cada experimento as espumas foram imersas em uma solução com água ultrapura e colocadas no sonicador durante 5 min a 50 kHz e secas a 50 °C na estufa durante 1 h para que as impurezas e as partículas de catalisador soltas fossem removidas. Após o resfriamento, as mesmas foram novamente pesadas para que a massa de catalisador restante fosse conhecida. A Figura 48 mostra a oxidação de As(III) para cada utilização do suporte A e a Tabela 25 traz a concentração de TiO<sub>2</sub> presente no volume de 1,5 L e também os dados cinéticos das reações de reuso.

Figura 48 – Desempenho de reuso da espuma A impregnada com TiO<sub>2</sub> na reação de oxidação As(III) ([As(III)] = 0,27 mM) em um sistema de lâmpada UVA em pH 8 e 20 °C; 1º ciclo = (■) 2,45 mM (195 mg L<sup>-1</sup>), 2º ciclo = (▽) 2,43 mM (194 mg L<sup>-1</sup>), 3º ciclo = (⊖) 2,41 mM (192 mg L<sup>-1</sup>), 4º ciclo = (□) 2,39 mM (191 mg L<sup>-1</sup>), 5º ciclo = (☆) 2,38 mM (190 mg L<sup>-1</sup>) e 6º ciclo = (✱) 2,36 mM (188 mg L<sup>-1</sup>).



Fonte: o autor.

É possível perceber que a espuma A oxida completamente o As(III) da solução em 240 min no 1º ciclo, como mostrado anteriormente na comparação com as amostras B e S. Como é esperado, na medida que a espuma é reutilizada, a constante cinética começa a diminuir, sendo que a oxidação completa ocorre em 300 min até o 6º ciclo, quando o poluente não é mais completamente oxidado, sobrando 0,022 mM (1,63 mg L<sup>-1</sup> ou

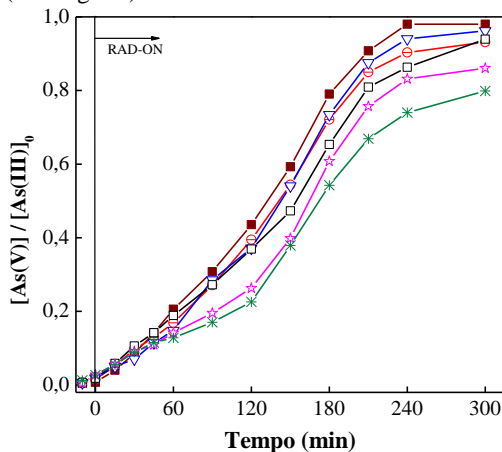
8%) de As(III) em solução. A Figura 49 mostra a concentração de As(V) restante no meio reacional após cada reação de reúso.

Tabela 25 – Características do suporte A em cada reação de reúso, constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem juntamente com o correspondente coeficiente de determinação ( $R^2$ ) para a oxidação de 0,27 mM de As(III) em pH 8 e 20 °C.

Amostra A	Catalisador TiO <sub>2</sub> (mM)	$k \times 10^3$ (min <sup>-1</sup> )	$R^2$
<i>Avaliação do reúso do suporte com TiO<sub>2</sub> impregnado e lâmpada UVA na oxidação de As(III)</i>			
1º ciclo	2,45	$7,0 \pm 0,9$	0,957
2º ciclo	2,43	$6,7 \pm 0,8$	0,968
3º ciclo	2,41	$6,4 \pm 0,8$	0,989
4º ciclo	2,39	$6,1 \pm 0,7$	0,901
5º ciclo	2,38	$6,1 \pm 0,7$	0,940
6º ciclo	2,36	$4,9 \pm 0,6$	0,986
restante	2,34		

Fonte: o autor.

Figura 49 – Desempenho de reúso da espuma A impregnada com TiO<sub>2</sub> na reação de formação de As(V); ([As(III)] = 0,27 mM) em um sistema de lâmpada UVA em pH 8 e 20 °C; 1º ciclo = (■) 2,45 mM (195 mg L<sup>-1</sup>), 2º ciclo = (▽) 2,43 mM (194 mg L<sup>-1</sup>), 3º ciclo = (⊖) 2,41 mM (192 mg L<sup>-1</sup>), 4º ciclo = (□) 2,39 mM (191 mg L<sup>-1</sup>), 5º ciclo = (☆) 2,38 mM (190 mg L<sup>-1</sup>) e 6º ciclo = (\*) 2,36 mM (188 mg L<sup>-1</sup>).



Fonte: o autor.

A concentração de As(V) no meio ao final das reações 1, 2 e 3, em 300 min, é praticamente constante, com um valor de 0,26 mM (19,4 mg L<sup>-1</sup> ou 96%), porém a primeira reação ocorre mais rapidamente – em 240 min – o que já pode ser percebido pela constante cinética da Tabela 25.

Na medida em que mais reações são realizadas com o suporte, a porcentagem de adsorção aumenta, o que corrobora a teoria levantada anteriormente na comparação com as amostras B e S, onde a amostra S, que sofreu tratamento térmico e impregnou uma pequena quantidade de catalisador, formou um filme com falhas em alguns locais e acabou por adsorver mais  $AS_{Total}$  em sua superfície. O mesmo aparenta ocorrer com o reúso, visto que ocorre a lixiviação do TiO<sub>2</sub>, causando pequenas falhas no filme, o que irá acabar por expor a superfície do suporte tratado termicamente ao poluente, e como o tratamento térmico parece causar fissuras na superfície do material, aumentando sua área superficial, acaba ocorrendo uma maior adsorção. Ao final das 6 reações, o total de  $AS_{Total}$  adsorvido foi de 0,13 mM (9,9 mg L<sup>-1</sup>), porém é provável que com as lavagens da espuma após as reações, uma parte tenha acabado por ser desorvida.

A perda de TiO<sub>2</sub> por lixiviação é praticamente constante para cada reúso, resultando em concentrações similares e muito abaixo do limite estabelecido, não oferecendo risco aos organismos aquáticos. Além disso, o Triton X utilizado como aditivo e que é extremamente tóxico, evaporou completamente com o tratamento térmico, visto que nas análises FTIR não foram detectados picos característicos de seus grupos funcionais.

Pela Tabela 25 anteriormente demonstrada percebe-se que a massa total de TiO<sub>2</sub> perdida nas 6 reações de oxidação foi de 13,0 mg, restando 280,2 mg de catalisador aderido à superfície do suporte. Pela Figura 48 é possível perceber que a eficiência fotocatalítica acaba diminuindo ao ponto de não oxidar completamente o As(III). Essa queda na eficiência de oxidação aparenta ocorrer, em parte, pela perda de massa de catalisador devido à lixiviação e também devido a uma queda na atividade fotocatalítica do TiO<sub>2</sub> agregado na superfície da espuma, muito provavelmente devido à saturação da superfície das nanopartículas pelo acúmulo de subprodutos da oxidação. É plausível presumir que a adsorção de  $AS_{Total}$  não ocorre apenas na superfície da espuma em si, mas também nas nanopartículas de TiO<sub>2</sub> presentes na sua superfície e isso acaba inativando o catalisador, diminuindo sua atividade fotocatalítica.

#### 4.1.6 Comparação do suporte imobilizado com TiO<sub>2</sub> desenvolvido com os suportes presentes na literatura para a oxidação de As(III)

Como pode ser percebido pela Tabela 5 demonstrada na seção Revisão da Literatura, as principais formas de aplicação da fotocatalise heterogênea na oxidação de As(III) envolve a utilização dos fotocatalisadores em suspensão, o que gera a necessidade da aplicação de uma etapa posterior de filtração para a retirada do catalisador do meio reacional para que o mesmo não contamine os ambientes aquáticos e também possa ser reutilizado. Além do mais, apesar de todas as referências citadas na Tabela obterem bons resultados, na maioria dos casos, as concentrações iniciais de As(III) utilizadas foram todas menores que 270,0 µM (20 mg L<sup>-1</sup>), que foi a concentração utilizada neste trabalho. O volume de líquido tratado na maioria dos trabalhos também foi inferior, sendo o máximo de 250 mL para o TiO<sub>2</sub> como catalisador. Portanto, apesar das porcentagens de oxidação terem atingido 100% em tempos como 90 min (CHOI *et al.*, 2010), 30 min (LEE; CHOI, 2002), 15 min (DUTTA *et al.*, 2005) ou até 10 min (FERGUSON *et al.*, 2005), alguns dos processos foram acoplados com coprecipitação utilizando-se hidróxidos de Fe(III) e em outros, os reatores continham com lâmpadas mais potentes, de 300 W ou 125 W, com um fluxo fotônico maior do que o obtido no presente trabalho devido a configuração do reator.

Levando em conta esses fatores e de que a resistência a transferência de massa e de fótons é maior em processos suportados, pode-se concluir que, apesar de o suporte imobilizado com TiO<sub>2</sub> desenvolvido necessitar de 240 min para que a oxidação completa de As(III) ocorra, o mesmo ainda assim é eficiente, já que permitiu a passagem de um fluxo fotônico semelhante ao reator sem suporte, adsorve muito pouco As<sub>Total</sub>, permite a reutilização em novas reações e não necessita de uma etapa de pós filtração

Nos casos onde o TiO<sub>2</sub> foi suportado, o trabalho de Fostier *et al.* (2008) se destaca por utilizar garrafas PET, que é um material prontamente disponível em qualquer local. As concentrações de As(III) utilizadas foram de 13 µM (1 mg L<sup>-1</sup>) em um volume de 200 mL, com a utilização de Fe(II) e radiação solar, obtendo uma remoção de As<sub>Total</sub> em 120 min, já que foi utilizado um processo acoplado de oxidação e coprecipitação. O processo é realizado em batelada e sem agitação. Porém, no trabalho não é mencionado a massa de TiO<sub>2</sub> perdida após a reação ocorrer. É apenas frisado que após o TiO<sub>2</sub> ser imobilizado na superfície PET e seco, é feito um processo de lavagem para que as partículas não acopladas sejam removidas, porem isso não quer dizer que

o  $\text{TiO}_2$  previamente imobilizado não irá se desprender com o decorrer da reação.

No caso do presente trabalho, foram testados diferentes materiais poliméricos inertes e baratos como suporte, como o MAC, FS, EPU e FPU e avaliadas características importantes, como afinidade com o  $\text{TiO}_2$ , resistência a transferência de massa e de fótons, área superficial, além de ter sido testada a temperatura de transição vítrea dos materiais, para se descobrir qual o intervalo de temperatura em que as cadeias dos polímeros adquirem mobilidade, de modo a se inserir as nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  entre as cadeias, o que melhora a adesão catalisador/polímero. Além disso, o método de imobilização de  $\text{TiO}_2$  desenvolvido é inovador pelo fato de avaliar a influência de parâmetros como a concentração de catalisador utilizada na suspensão imobilizadora, diferentes tipos de aditivos, como o Glutaraldeído, Ácido Cítrico, Triton X e Alginato de Sódio, a quantidade de aditivo utilizada e um método de sonicação acústica para que a dispersão das partículas de catalisador ocorresse e melhor aderissem à superfície do suporte.

A combinação ideal encontrada através da aplicação do método de planejamento experimental do tipo Taguchi com arranjo ortogonal L9 para a imobilização do  $\text{TiO}_2$  na superfície da estrutura FPU, com 5% de  $\text{TiO}_2$  na suspensão imobilizadora, 3% de Triton X e a não utilização da ponteira de sonicação, além da aplicação do tratamento térmico no intervalo da transição vítrea do material FPU para a secagem do filme, inserção das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  entre as cadeias dos polímeros e evaporação do Triton X restante, se mostrou eficiente quando o suporte com  $\text{TiO}_2$  em sua superfície foi utilizado na oxidação de As(III) a As(V), oxidando o As(III) completamente em 240 min, formando 96,2% de As(V) e adsorvendo apenas 3,8% de  $\text{As}_{\text{Total}}$ , que era o desejado, já que o ideal seria aplicar, posteriormente, um tratamento para a remoção do As(V) presente na solução. Além disso, a lixiviação das partículas de  $\text{TiO}_2$  durante os 6 ciclos de reuso foi insignificante, o que demonstra ainda mais a eficiência do método de imobilização de  $\text{TiO}_2$  desenvolvido.



## 5 CONCLUSÃO

Face aos resultados expostos, é possível concluir que a oxidação de As(III), e consequente formação de As(V), foi satisfatoriamente atingida através da utilização de um processo fotocatalítico heterogêneo com radiação UVA conduzido em um fotoreator em batelada de escala laboratorial, permitindo a oxidação total de As(III) em 60 min para o sistema com 12,5 mM (1000 mg L<sup>-1</sup>) de TiO<sub>2</sub> em suspensão com pH 5.

Pode-se perceber também, a dependência da eficiência da reação com a concentração de catalisador e o pH utilizado. Em pH 5, quanto maior a concentração de TiO<sub>2</sub> em suspensão, maior a constante cinética (*k*), com um pico de  $32 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  para a concentração 12,5 mM (1000 mg L<sup>-1</sup>) e uma diminuição para concentrações maiores.

No que diz respeito à avaliação do efeito do pH, os melhores resultados foram obtidos em pH 8, tanto para a constante cinética de pseudo-primeira ordem, com valor de  $22 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ , como para a porcentagem de As(III) oxidado, permitindo a oxidação completa de As(III) em 90 min com a utilização de 1,50 mM (120 mg L<sup>-1</sup>) de TiO<sub>2</sub> em suspensão.

Quanto à viabilidade da utilização de TiO<sub>2</sub> suportado, percebe-se que uma boa fixação das partículas de catalisador é obtida com o emprego da espuma de poliuretano FPU, principalmente devido a mesma demonstrar elevada afinidade com as partículas de TiO<sub>2</sub> e maior resistência térmica quando comparada aos monólitos de acetato de celulose, fibra sintética verde da esponjas comerciais para louças e da esponja de poliuretano azul, apresentando um intervalo de transição vítrea bem definido entre 215 °C e 237 °C, o que possibilita a aplicação de um tratamento térmico simples a 220 °C para que as nanopartículas de catalisador sejam inseridas entre as cadeias do polímero que adquirem mobilidade. Além disso a estrutura FPU também permite uma boa passagem da radiação UVA, já que seu fluxo fotônico é de  $1,09 \times 10^{-6} \text{ Einstein s}^{-1}$ , ou seja, muito semelhante a  $1,67 \times 10^{-6} \text{ Einstein s}^{-1}$ , que é o fluxo resultante sem a utilização de nenhum tipo de suporte no interior do reator.

O suporte preparado sob as condições ótimas determinadas pelo método de Taguchi com arranjo L9, com a utilização de Triton X como aditivo, mostrou-se eficiente na oxidação de As(III), com constante cinética de  $7,0 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ , que apesar de baixa, permitiu ao suporte preparado oxidar completamente a espécie As(III) em 240 min e ser utilizado em 5 ciclos com a oxidação completa do poluente, sem que ocorresse lixiviação significativa do TiO<sub>2</sub> imobilizado.

Portanto, pode-se dizer que o suporte FPU preparado através da metodologia inovadora desenvolvida para imobilização de  $\text{TiO}_2$ , atingiu os objetivos propostos e se mostra como uma alternativa viável para a oxidação de  $\text{As(III)}$  em meio aquoso, principalmente devido ao baixo custo de produção e à possibilidade de reúso. Assim, esta tecnologia serve como uma alternativa sustentável à utilização do  $\text{TiO}_2$  em suspensão, já que não contamina o meio-ambiente com excesso de  $\text{TiO}_2$  lixiviado e elimina a etapa de filtração posterior necessária para a retirada do catalisador do meio reacional, o que geraria mais custos para o processo.

Como sugestão, para melhorar os parâmetros reacionais com a utilização do suporte, uma boa alternativa seria a utilização de um agente sacrificante na oxidação de arsênio, como o  $\text{H}_2\text{O}_2$  ou a adição de um fluxo constante de  $\text{O}_2$ , a fim de verificar o mecanismo de oxidação ou minimizar a recombinação de elétron/lacuna através da adição de um aceptor de elétrons. Outra sugestão seria a realização de mais dip's no momento da impregnação do  $\text{TiO}_2$ , de modo a determinar-se a espessura ótima do filme formado sobre o suporte, o que diminuiria custos com reagentes e aumentaria a transferência de massa entre o  $\text{TiO}_2$  e o  $\text{As(III)}$ .

Outra alternativa viável, seria a utilização do suporte imobilizado com  $\text{TiO}_2$  desenvolvido, em um processo de oxidação combinado com a utilização de  $\text{Fe(II)}$ , de modo a ocorrer a coprecipitação do  $\text{As}_{\text{Total}}$  resultante em solução com o hidróxido de  $\text{Fe(III)}$ , promovendo-se assim uma remoção total do arsênio do meio.

Além disso, o suporte imobilizado com  $\text{TiO}_2$  apresenta elevada versatilidade, já que pode ser adaptado para os mais diversos tipos de reatores. Inclusive, um reator semelhante ao estudado pode ser desenvolvido para ser aplicado em campo, como é o caso do tratamento de águas provenientes de poços artesianos contaminadas com arsênio, devido a sua praticidade e condições de operação, já que a fotocatalise heterogênea funciona muito bem a temperaturas ambientes e não ocorre um aquecimento excessivo no interior do reator devido a reação de oxidação. O reator desenvolvido poderia utilizar como fonte de fótons, tanto uma lâmpada UVA como a radiação solar, dependendo do seu *design*.

A estrutura inovadora, surge como uma alternativa não apenas para a oxidação de arsênio *in situ*, como também tem potencial para aplicação em outros Processos Oxidativos Avançados (POAs), podendo ser aplicada no tratamento de águas contendo com outros metais, contaminantes orgânicos ou até fármacos emergentes.



## 6 REFERÊNCIAS

A. PARDO, S. Taguchi Methods® and Robust Design. **Empirical Modeling and Data Analysis for Engineers and Applied Scientists**, p.223-239, 2016.

ABOU-OKEIL, A. Citric Acid Crosslinking of Cellulose Using TiO<sub>2</sub> Catalyst by Pad-Dry-Cure Method. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v.47, p.174-179, 2008.

ACGIH. American Conference of Industrial Hygienists. 2003. Disponível em: <[www.acgih.org](http://www.acgih.org)>. Acesso em: 11 de dezembro de 2018.

AFP. **Cientistas revelam níveis tóxicos de arsênio em poços da bacia do Amazonas**. Globo: France Presse, 2018.

AIROLDI, C.; FARIAS, R. F. D. Alcóxidos como precursores na síntese de novos materiais através do processo sol-gel. **Química Nova**, v. 27, n., p. 84-88, 2004.

AKBARI, S.; ABDURAHMAN, N. H.; YUNUS, R. M.; FAYAZ, F. Microwave-assisted extraction of saponin, phenolic and flavonoid compounds from *Trigonella foenum-graecum* seed based on two level factorial design. **Journal of Applied Research on Medicinal and Aromatic Plants**, v., n., p. 100212, 2019.

AKHTER, M.; TASLEEM, M.; MUMTAZ ALAM, M.; ALI, S. In silico approach for bioremediation of arsenic by structure prediction and docking studies of arsenite oxidase from *Pseudomonas stutzeri* TS44. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 122, n., p. 82-91, 2017.

ALBERICI, R. M.; JARDIM, W. F. Photocatalytic degradation of phenol and chlorinated phenols using Ag/TiO<sub>2</sub> in a slurry reactor. **Water Research**, v. 28, n. 8, p. 1845-1849, 1994.

ALMEIDA, C. C. **Adsorção de arsênio: seleção de classes de solos mineiros indicadas para utilização como barreira geoquímica na imobilização deste elemento**. (Dissertação). Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2009.

ANANPATTARACHAI, J.; KAJITVICHYANUKUL, P. Enhancement of chromium removal efficiency on adsorption and photocatalytic reduction using a bio-catalyst, titania-impregnated chitosan/xylan hybrid film. **Journal of Cleaner Production**, v. 130, n., p. 126-136, 2016.

ANDRADE, D. F.; ROCHA, M. S. **A Toxicidade do Arsênio e a Sua Natureza**. São Paulo - SP: Revista Acadêmica Oswaldo Cruz, 2016. ano 3, n.10.

APHA, A. P. H. A. **Standard method for examination of water and wastewater**. 2005.

ASTRD. **Toxicological profile for Arsenic**. GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, 2015.

ATHANASIOU, A.; MITSIONIS, A.; VAIMAKIS, T.; POMONIS, P.; PETRAKIS, D.; LOUKATZIKOU, L.; TODOROVA, N.; TRAPALIS, C.; LADAS, S. A novel route for the production of  $\text{TiO}_2$  photocatalysts with low energy gap, via Triton-X and oleic acid surfactants. **Applied Surface Science**, v. 319, n., p. 143-150, 2014.

AVILA, P.; SÁNCHEZ, B.; CARDONA, A. I.; REBOLLAR, M.; CANDAL, R. **Influence of the methods of  $\text{TiO}_2$  incorporation in monolithic catalysts for the photocatalytic destruction of chlorinated hydrocarbons in gas phase**, 2002, v.76. 271-278 p.

AWITOR, K. O.; RIVATON, A.; GARDETTE, J. L.; DOWN, A. J.; JOHNSON, M. B. Photo-protection and photo-catalytic activity of crystalline anatase titanium dioxide sputter-coated on polymer films. **Thin Solid Films**, v. 516, n. 8, p. 2286-2291, 2008.

BAHNEMANN, D. Photocatalytic water treatment: solar energy applications. **Solar Energy**, v. 77, n. 5, p. 445-459, 2004.

BARAN, E. J. **Química bioinorgánica**. Madrid, 1995.

BARDACH, A.; CIAPPONI, A.; SOTO, N.; R CHAPARRO, M.; CALDERÓN, M.; BRIATORE, A.; CADOPPI, N.; TASSARA, R.; LITTER, M. Epidemiology of chronic disease related to arsenic in Argentina: A systematic review. **Science of The Total Environment**, v.538. p.802-816, 2015.

BARLETTA, M.; VESCO, S.; TAGLIAFERRI, V. Self-cleaning and self-sanitizing coatings on plastic fabrics: Design, manufacture and performance. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 120, n., p. 71-80, 2014.

BARRA, C. M.; DOS SANTOS, M. M. C. Speciation of Inorganic Arsenic in Natural Waters by Square-Wave Cathodic Stripping Voltammetry. **Electroanalysis**, v. 13, n. 13, p. 1098-1104, 2001.

BATISTA, B. L. **Desenvolvimento de métodos rápidos de preparo de amostras para especiação química de arsênio em alimentos por LC-ICP-MS e avaliação das concentrações e do metabolismo em arroz.** (Tese). Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Rieirão Preto, Universidade de São Paulo, 2012. 205 p.

BAUN, A.; HARTMANN, N.; GRIEGER, K.; HANSEN, S. **Setting the limits for engineered nanoparticles in European surface waters - Are current approaches appropriate?**, 2009, v.11. 1774-1781 p.

BERNAL, C.; COUTO, A. B.; BREVIGLIERI, S. T.; CAVALHEIRO, É. T. G. Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de análises calorimétricas diferenciais - DSC. **Química Nova**, v. 25, n., p. 849-855, 2002.

BISSEN, M.; VIEILLARD-BARON, M.-M.; SCHINDELIN, A. J.; FRIMMEL, F. H.  $\text{TiO}_2$ -catalyzed photooxidation of arsenite to arsenate in aqueous samples. **Chemosphere**, v. 44, n. 4, p. 751-757, 2001.

BORA, A. J.; GOGOI, S.; BARUAH, G.; DUTTA, R. K. Utilization of co-existing iron in arsenic removal from groundwater by oxidation-coagulation at optimized pH. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 3, p. 2683-2691, 2016.

BORGES, S. S.; XAVIER, L. P. S.; SILVA, A. C. D.; AQUINO, S. F. D. Imobilização de Dióxido de Titânio em Diferentes Materiais Suporte Para o Emprego em Fotocatálise Heterogênea **Química Nova**, v. 39, n., p. 836-844, 2016.

BRASIL. **Portaria n. 2.914, de 12 de dez. de 2011.** Ministério da Saúde do Brasil, Diário Oficial da União., Brasília, DF, dez 2011.

BREZOVÁ, V.; JANKOVIČOVÁ, M.; SOLDÁN, M.; BLAŽKOVÁ, A.; REHÁKOVÁ, M.; ŠURINA, I.; ČEPPAN, M.; HAVLÍNOVÁ, B. Photocatalytic degradation of p-toluenesulphonic acid in aqueous systems containing powdered and immobilized titanium dioxide. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 83, n. 1, p. 69-75, 1994.

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, n., p. 2-35, 2012.

BUZEA, C.; PACHECO, I. I.; ROBBIE, K. Nanomaterials and nanoparticles: Sources and toxicity. **Biointerphases**, v. 2, n. 4, p. MR17-MR71, 2007.

BYRNE, S.; AMARASIRIWARDENA, D.; BANDAK, B.; BARTKUS, L.; KANE, J.; JONES, J.; YAÑEZ, J.; ARRIAZA, B.; CORNEJO, L. Were Chinchorros exposed to arsenic: Arsenic determination in Chinchorro mummies' hair by laser ablation inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS). **Microchemical Journal**, v. 94, n. 1, p. 28-35, 2010.

CÁMARA, R. M.; CRESPO, E.; PORTELA, R.; SUÁREZ, S.; BAUTISTA, L.; GUTIÉRREZ-MARTÍN, F.; SÁNCHEZ, B. Enhanced photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> thin films on plasma-pretreated organic polymers. **Catalysis Today**, v. 230, n., p. 145-151, 2014.

CANEVAROLO JR, S. V. Técnicas de caracterização de polímeros. **Artliber, São Paulo**, v. 430, n. 2004, p., 2004.

CAPPELLETTI, G.; BIANCHI, C. L.; ARDIZZONE, S. Nano-titania assisted photoreduction of Cr(VI): The role of the different TiO<sub>2</sub> polymorphs. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 78, n. 3, p. 193-201, 2008.

CASARETT, L. J.; KLAASSEN, C. D. **Casarett and Doull's toxicology : the basic science of poisons**. United States: New York : McGraw-Hill Medical, 2008.

CATALANI, S.; FOSTINELLI, J.; GILBERTI, M. E.; APOSTOLI, P. Application of a metal free high performance liquid chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry (HPLC–ICP-MS) for the determination of chromium species in drinking and tap water. **International Journal of Mass Spectrometry**, v. 387, n., p. 31-37, 2015.

CHEN, C.; XU, W. Z.; CHARPENTIER, P. A. SiO<sub>2</sub> encapsulated TiO<sub>2</sub> nanotubes and nanofibers for self-cleaning polyurethane coatings. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 348, n., p. 226-237, 2017.

CHO, S.; CHOI, W. Solid-phase photocatalytic degradation of PVC–TiO<sub>2</sub> polymer composites. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 143, n. 2, p. 221-228, 2001.

CHOI, W.; YEO, J.; RYU, J.; TACHIKAWA, T.; MAJIMA, T. Photocatalytic oxidation mechanism of As(III) on TiO<sub>2</sub>: unique role of As(III) as a charge recombinant species. **Environ Sci Technol**, v. 44, n. 23, p. 9099-9104, 2010.

COMÍ, M.; LLIGADAS, G.; RONDA, J. C.; GALIÀ, M.; CÁDIZ, V. Adaptive bio-based polyurethane elastomers engineered by ionic hydrogen bonding interactions. **European Polymer Journal**, v. 91, n., p. 408-419, 2017.

CRANE, M.; HANDY, R.; GARROD, J.; OWEN, R. **Ecotoxicity Test Methods and Environmental Hazard Assessment for Engineered Nanoparticles**, 2008, v.17. 421-437 p.

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, 2018.

DA COSTA FILHO, B. M.; ARAUJO, A. L. P.; SILVA, G. V.; BOAVENTURA, R. A. R.; DIAS, M. M.; LOPES, J. C. B.; VILAR, V. J. P. Intensification of heterogeneous TiO<sub>2</sub> photocatalysis using an

innovative micro-meso-structured-photoreactor for n-decane oxidation at gas phase. **Chemical Engineering Journal**, v. 310, n., p. 331-341, 2017.

DANESHVAR, N.; KHATAEE, A. R.; RASOULIFARD, M. H.; POURHASSAN, M. Biodegradation of dye solution containing Malachite Green: Optimization of effective parameters using Taguchi method. **Journal of Hazardous Materials**, v. 143, n. 1, p. 214-219, 2007.

DAYEH, V. R.; CHOW, S. L.; SCHIRMER, K.; LYNN, D. H.; BOLS, N. C. Evaluating the toxicity of Triton X-100 to protozoan, fish, and mammalian cells using fluorescent dyes as indicators of cell viability. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 57, n. 3, p. 375-382, 2004.

DEMEUSE, M. T. 1 - Introduction to high temperature polymer blends. In: Demeuse, Mark T. (Ed.). **High Temperature Polymer Blends**: Woodhead Publishing, 2014, p.1-13.

DI, G.; ZHU, Z.; ZHANG, H.; ZHU, J.; LU, H.; ZHANG, W.; QIU, Y.; ZHU, L.; KÜPPERS, S. Simultaneous removal of several pharmaceuticals and arsenic on Zn-Fe mixed metal oxides: Combination of photocatalysis and adsorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 328, n., p. 141-151, 2017.

DING, Z.; HU, X.; YUE, P. L.; LU, G. Q.; GREENFIELD, P. F. Synthesis of anatase TiO<sub>2</sub> supported on porous solids by chemical vapor deposition. **Catalysis Today**, v. 68, n. 1, p. 173-182, 2001.

DUTSCHKE, A.; DIEGELMANN, C.; LÖBMANN, P. Preparation of TiO<sub>2</sub> thin films on polystyrene by liquid phase deposition. **Journal of Materials Chemistry**, v. 13, n. 5, p. 1058-1063, 2003.

DUTTA, P. K.; PEHKONEN, S. O.; SHARMA, V. K.; RAY, A. K. Photocatalytic Oxidation of Arsenic(III): Evidence of Hydroxyl Radicals. **Environmental Science & Technology**, v. 39, n. 6, p. 1827-1834, 2005.

EPA, Treatment technologies for arsenic removal. **EPA**, Report-600-S-05-006, USA, 2005.

European Commission Directive. 98/83/Ec, Related with Drinking Water Quality Intended for Human Consumption. **European Commission Directive Brussels**, Belgium, 1998.

FABIYI, M. E.; SKELTON, R. L. Photocatalytic mineralisation of methylene blue using buoyant  $\text{TiO}_2$ -coated polystyrene beads. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 132, n. 1, p. 121-128, 2000.

FARIA, M. C. D. S. **Avaliação ambiental, biomonitoramento humano e remediação química de arsênio com utilização de nanomaterial magnético em uma região de mineração em Paracatu, MG.** (Tese). Programa de Pós-Graduação em Toxicologia, Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto, 2015. 96 p.

FEISTHER, V. A.; FILHO, J. S.; HACKBARTH, F. V.; MAYER, D. A.; DE SOUZA, A. A. U.; DE SOUZA, S. M. A. G. U. Raw leaves and leaf residues from the extraction of essential oils as biosorbents for metal removal. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 3, p. 103047, 2019.

FERGUSON, M. A.; HOFFMANN, M. R.; HERING, J. G.  $\text{TiO}_2$ -Photocatalyzed As(III) Oxidation in Aqueous Suspensions: Reaction Kinetics and Effects of Adsorption. **Environmental Science & Technology**, v. 39, n. 6, p. 1880-1886, 2005.

FERNANDES, G. W.; GOULART, F. F.; RANIERI, B. D.; COELHO, M. S.; DALES, K.; BOESCHE, N.; BUSTAMANTE, M.; CARVALHO, F. A.; CARVALHO, D. C.; DIRZO, R.; FERNANDES, S.; GALETTI, P. M.; MILLAN, V. E. G.; MIELKE, C.; RAMIREZ, J. L.; NEVES, A.; ROGASS, C.; RIBEIRO, S. P.; SCARIOT, A.; SOARES-FILHO, B. Deep into the mud: ecological and socio-economic impacts of the dam breach in Mariana, Brazil. **Natureza & Conservação**, v. 14, n. 2, p. 35-45, 2016.

FILLOL, C.; DOR, F.; LABAT, L.; BOLTZ, P.; LE BOUARD, J.; MANTEY, K.; MANNSCHOTT, C.; PUSKARCZYK, E.; VILLER, F.; MOMAS, I.; SETA, N. Urinary arsenic concentrations and speciation in residents living in an area with naturally contaminated soils. **Science of The Total Environment**. v.408, p.1190-1194, 2009.

FIGOREZE, M.; SANTOS, E. P. D.; SCHMACHTENBERG, N. **Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental**. Santa Maria: Revista Eletronica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental - REGET, 2014. 18.

FONTANA, K. B.; LENZI, G. G.; SEÁRA, E. C. R.; CHAVES, E. S. Comparison of photocatalysis and photolysis processes for arsenic oxidation in water. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 151, n., p. 127-131, 2018.

FOSTIER, A. H.; PEREIRA, M. D. S. S.; RATH, S.; GUIMARÃES, J. R. Arsenic removal from water employing heterogeneous photocatalysis with  $\text{TiO}_2$  immobilized in PET bottles. **Chemosphere**, v. 72, n. 2, p. 319-324, 2008.

FOX, M. A.; DULAY, M. T. Heterogeneous photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 93, n. 1, p. 341-357, 1993.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. **Nature**, v.238. p. 37-38, 1972.

GIRARDI, F.; HACKBARTH, F. V.; DE SOUZA, S. M. A. G. U.; DE SOUZA, A. A. U.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. Marine macroalgae *Pelvetia canaliculata* (Linnaeus) as natural cation exchanger for metal ions separation: A case study on copper and zinc ions removal. **Chemical Engineering Journal**, v. 247, n., p. 320-329, 2014.

GOLDSTEIN, J.; E. NEWBURY, D.; JOY, D.; LYMAN, C.; ECHLIN, P.; LIFSHIN, E.; SAWYER, L.; MICHAEL, J. **Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis ISBN: 0306472929**, 2003, v.XIX.

GÖNEN, F.; AKSU, Z. Use of response surface methodology (RSM) in the evaluation of growth and copper(II) bioaccumulation properties of *Candida utilis* in molasses medium. **Journal of Hazardous Materials**, v. 154, n. 1, p. 731-738, 2008.

GOYER, R. A.; CLARKSON, T. W. Toxic effects of metals. In: Klaasen, C. D., **Casarett and Doull's Toxicology: The Basic Science of Poisons**, 6th Edition, McGraw-Hill, New York, p. 827-834, 2001.



GUAN, X.; DU, J.; MENG, X.; SUN, Y.; SUN, B.; HU, Q. Application of titanium dioxide in arsenic removal from water: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 215-216, n., p. 1-16, 2012.

GUILLARD, C.; BEAUGIRAUD, B.; DUTRIEZ, C.; HERRMANN, J.-M.; JAFFREZIC, H.; JAFFREZIC-RENAULT, N.; LACROIX, M. Physicochemical properties and photocatalytic activities of  $\text{TiO}_2$ -films prepared by sol-gel methods. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 39, n. 4, p. 331-342, 2002.

GUIMARÃES, J. R. **Processos oxidativos avançados**, 2013.

HACKBARTH, F.; MAASS, D.; SOUZA, A.; VILAR, V.; GUELLI SOUZA, S. **Removal of Hexavalent Chromium from Electroplating Wastewaters using Marine Macroalga *Pelvetia canaliculata* as Natural Electron Donor**, 2016, v.290.

HACKBARTH, F. V.; GIRARDI, F.; SANTOS, J. C.; DE SOUZA, A. A. U.; BOAVENTURA, R. A. R.; DE SOUZA, S. M. A. G. U.; VILAR, V. J. P. Ion-exchange breakthrough curves for single and multi-metal systems using marine macroalgae *Pelvetia canaliculata* as a natural cation exchanger. **Chemical Engineering Journal**, v. 269, n., p. 359-370, 2015.

HALIM, M.; MAJUMDER, R.; NESSA, S. A.; ODA, K.; HIROSHIRO, Y.; SAHA, B.; HOSSAIN, S.; LATIF, S.; ISLAM, M. A.; JINNO, K. **Groundwater contamination with arsenic in Sherajdikhan, Bangladesh: geochemical and hydrological implications**, 2009, v.58. 73-84 p.

HAN, H.; BAI, R. Buoyant Photocatalyst with Greatly Enhanced Visible-Light Activity Prepared through a Low Temperature Hydrothermal Method. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 6, p. 2891-2898, 2009.

HAN, H.; BAI, R. Highly effective buoyant photocatalyst prepared with a novel layered- $\text{TiO}_2$  configuration on polypropylene fabric and the degradation performance for methyl orange dye under UV-Vis and Vis lights. **Separation and Purification Technology**, v. 73, n. 2, p. 142-150, 2010.

HÉRISSAN, A.; MEICHTRY, J. M.; REMITA, H.; COLBEAU-JUSTIN, C.; LITTER, M. I. Reduction of nitrate by heterogeneous photocatalysis over pure and radiolytically modified TiO<sub>2</sub> samples in the presence of formic acid. **Catalysis Today**, v. 281, n., p. 101-108, 2017.

HERNÁNDEZ-ALONSO, M.; TEJEDORTEJEDOR, I.; CORONADO, J.; SORIA, J.; ANDERSON, M. **Sol-gel preparation of TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> thin films supported on glass rings: Influence of phase composition on photocatalytic activity**, 2006, v.502. 125-131 p.

HIR, Z. A. M.; MORADIHAMEDANI, P.; ABDULLAH, A. H.; MOHAMED, M. A. Immobilization of TiO<sub>2</sub> into polyethersulfone matrix as hybrid film photocatalyst for effective degradation of methyl orange dye. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 57, n., p. 157-165, 2017.

HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D. W. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 1, p. 69-96, 1995.

HOOGENBOOM, R. Chapter 2 - Temperature-Responsive Polymers: Properties, Synthesis, and Applications. In: Aguilar, Maria Rosa e San Román, Julio (Ed.). **Smart Polymers and their Applications (Second Edition)**: Woodhead Publishing, 2019, p.13-44.

HOWARD, A.; HUNT, L. **Coupled photooxidation-hydride AAS detector for the HPLC of arsenic compounds**, 1993, v.65

IARC. International Agency for Research on Cancer. 2004. Disponível em: <<http://www.iarc.fr>>. Acesso em: 11 de dezembro de 2018.

**ISO 6595. Water quality - Determination of total arsenic: Silver diethyldithiocarbamate spectrophotometric method**. ISO, 1982.

JABŁOŃSKA-CZAPLA, M.; SZOPA, S.; GRYGÓYĆ, K.; LYKO, A.; MICHALSKI, R. **Development and validation of HPLC-ICP-MS method for the determination inorganic Cr, As and Sb speciation forms and its application for Plawniowice reservoir (Poland) water and bottom sediments variability study**, 2014, v.120. 475-483 p.

JAHAN, H. Arsenic in Bangladesh: how to protect 20 million from the world's largest poisoning. **The Guardian**, 2016.

JOHANSSON, C. L.; PAUL, N. A.; DE NYS, R.; ROBERTS, D. A. Simultaneous biosorption of selenium, arsenic and molybdenum with modified algal-based biochars. **Journal of Environmental Management**, v. 165, n., p. 117-123, 2016.

JOHNSON, D. L.; PILSON, M. E. Q. Spectrophotometric determination of arsenite, arsenate, and phosphate in natural waters. **Analytica Chimica Acta**, v. 58, n. 2, p. 289-299, 1972.

KAHRU, A.; DUBOURGUIER, H.-C. From ecotoxicology to nanoecotoxicology. **Toxicology**, v. 269, n. 2, p. 105-119, 2010.

KAPAJ, S.; PETERSON, H.; LIBER, K.; BHATTACHARYA, P. Human Health Effects From Chronic Arsenic Poisoning—A Review. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, v. 41, n. 10, p. 2399-2428, 2006.

KEMELL, M.; FÄRM, E.; RITALA, M.; LESKELÄ, M. Surface modification of thermoplastics by atomic layer deposition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> thin films. **European Polymer Journal**, v. 44, n. 11, p. 3564-3570, 2008.

KHWANMUANG, P.; ROTJANAPAN, P.; PHUPHUAKRAT, A.; SRICHATRAPIMUK, S.; CHITICHOTPANYA, C. In vitro assessment of Ag-TiO<sub>2</sub>/polyurethane nanocomposites for infection control using response surface methodology. **Reactive and Functional Polymers**, v. 117, n., p. 120-130, 2017.

KIM, D.-H.; BOKARE, A. D.; KOO, M. S.; CHOI, W. Heterogeneous Catalytic Oxidation of As(III) on Nonferrous Metal Oxides in the Presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. **Environmental Science & Technology**, v. 49, n. 6, p. 3506-3513, 2015.

KLOSS, J. R. **Síntese e Caracterização de Poliuretanos Biodegradáveis à Base de Poli(e-caprolactona)diol**. (Doutorado). Área de Química Orgânica - Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007. 231 p.

KONDO, M. M.; ORLANDA, J. F. F.; FERREIRA, M. D. G. A. B.; GRASSI, M. T. Proposição de um reator fotocatalítico para destruição de microrganismos em ambientes interiores. **Química Nova**, v. 26, n., p. 133-135, 2003.

LANGLET, M.; KIM, A.; AUDIER, M.; HERRMANN, J. M. Sol-Gel Preparation of Photocatalytic TiO<sub>2</sub> Films on Polymer Substrates. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 25, n. 3, p. 223-234, 2002.

LANGLET, M.; KIM, A.; AUDIER, M.; GULLARD, C.; HERRMANN, J. M. Liquid phase processing and thin film deposition of titania nanocrystallites for photocatalytic applications on thermally sensitive substrates. **Journal of Materials Science**, v. 38, n. 19, p. 3945-3953, 2003.

LEE, C.-G.; ALVAREZ, P. J. J.; NAM, A.; PARK, S.-J.; DO, T.; CHOI, U.-S.; LEE, S.-H. Arsenic(V) removal using an amine-doped acrylic ion exchange fiber: Kinetic, equilibrium, and regeneration studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 325, n., p. 223-229, 2017.

LEE, C.-S.; KIM, J.; SON, J. Y.; CHOI, W.; KIM, H. Photocatalytic functional coatings of TiO<sub>2</sub> thin films on polymer substrate by plasma enhanced atomic layer deposition. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 91, n. 3, p. 628-633, 2009.

LEE, H.; CHOI, W. Photocatalytic Oxidation of Arsenite in TiO<sub>2</sub> Suspension: Kinetics and Mechanisms. **Environmental Science & Technology**, v. 36, n. 17, p. 3872-3878, 2002.

LENOBLE, V.; DELUCHAT, V.; SERPAUD, B.; BOLLINGER, J.-C. Arsenite oxidation and arsenate determination by the molybdene blue method. **Talanta**, v. 61, n. 3, p. 267-276, 2003.

LESCANO, M.; ZALAZAR, C.; CASSANO, A.; BRANDI, R. Kinetic modeling of arsenic (III) oxidation in water employing the UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process. **Chemical Engineering Journal**, v. 211-212, n., p. 360-368, 2012.

LINSEBIGLER, A. L.; LU, G.; YATES, J. T. Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 3, p. 735-758, 1995.

LITTER, M. I. Heterogeneous photocatalysis: Transition metal ions in photocatalytic systems. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 23, n. 2, p. 89-114, 1999.

LIU, J.; LI, Y.; ARUMUGAM, S.; TUDOR, J.; BEEBY, S. Investigation of Low Temperature Processed Titanium Dioxide (TiO<sub>2</sub>) Films for Printed Dye Sensitized Solar Cells (DSSCs) for Large Area Flexible Applications. **Materials Today: Proceedings**, v. 5, n. 5, Part 3, p. 13846-13854, 2018.

LOPES, F. V. S.; MIRANDA, S. M.; MONTEIRO, R. A. R.; MARTINS, S. D. S.; SILVA, A. M. T.; FARIA, J. L.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. Perchloroethylene gas-phase degradation over titania-coated transparent monoliths. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 140-141, n., p. 444-456, 2013.

LÓPEZ-GARCÍA, I.; RIVAS, R. E.; HERNÁNDEZ-CÓRDOBA, M. Use of carbon nanotubes and electrothermal atomic absorption spectrometry for the speciation of very low amounts of arsenic and antimony in waters. **Talanta**, v. 86, n., p. 52-57, 2011.

MA, Z.; ZHANG, M.; GUO, J.; LIU, W.; TONG, M. Facile synthesis of ZrO<sub>2</sub> coated BiOC10.5I0.5 for photocatalytic oxidation-adsorption of As(III) under visible light irradiation. **Chemosphere**, v. 211, n., p. 934-942, 2018.

MACHADO, A. E.; MARIA DOS SANTOS, L.; ARAJO BORGES, K.; BATISTA, P.; ALEXANDRE BORGES DE PAIVA, V.; SOUZA MILLER JR, P.; OLIVEIRA, D.; DIAS FRANA, M. Potential Applications for Solar Photocatalysis: From Environmental Remediation to Energy Conversion. In: (Ed.). 2012,

MAGALHÃES, F.; LAGO, R. M. Floating photocatalysts based on TiO<sub>2</sub> grafted on expanded polystyrene beads for the solar degradation of dyes. **Solar Energy**, v. 83, n. 9, p. 1521-1526, 2009.

MAGALHÃES, F.; MOURA, F. C. C.; LAGO, R. M. TiO<sub>2</sub>/LDPE composites: A new floating photocatalyst for solar degradation of organic contaminants. **Desalination**, v. 276, n. 1, p. 266-271, 2011.

MANDAL, B. K.; SUZUKI, K. T. Arsenic round the world: a review. **Talanta**, v. 58, n. 1, p. 201-235, 2002.

MARINHO, B. A.; CRISTÓVÃO, R. O.; DJELLABI, R.; LOUREIRO, J. M.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. Photocatalytic reduction of Cr(VI) over TiO<sub>2</sub>-coated cellulose acetate monolithic structures using solar light. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 203, n., p. 18-30, 2017.

MARINHO, B. A. **Advanced Oxidation/Reduction Processes for As(III) and Cr(VI) Oxyanions Removal from Water**. Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Porto, 2017. 339 p.

MARINHO, B. A.; MARTÍN DE VIDALES, M. J.; MAZUR, L. P.; PAULISTA, L.; CRISTÓVÃO, R. O.; MAYER, D. A.; LOUREIRO, J. M.; BOAVENTURA, R. A. R.; DIAS, M. M.; LOPES, J. C. B.; VILAR, V. J. P. Application of a micro-meso-structured reactor (NETmix) to promote photochemical UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes – oxidation of As(iii) to As(v). **Photochemical & Photobiological Sciences**, v. 17, n. 9, p. 1179-1188, 2018.

MATSCHULLAT, J.; PEROBELLI BORBA, R.; DESCHAMPS, E.; FIGUEIREDO, B. R.; GABRIO, T.; SCHWENK, M. Human and environmental contamination in the Iron Quadrangle, Brazil. **Applied Geochemistry**, v. 15, n. 2, p. 181-190, 2000.

MAZUROVA, I.; KHVASCHEVSKAYA, A.; GUSEVA, N. The Choice of Conditions for the Determination of Vanadium, Chromium and Arsenic Concentration in Waters by ICP-MS Using Collision Mode. **Procedia Chemistry**, v. 15, n., p. 201-205, 2015.

MEILERT, K. T.; LAUB, D.; KIWI, J. Photocatalytic self-cleaning of modified cotton textiles by TiO<sub>2</sub> clusters attached by chemical spacers. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 237, n. 1, p. 101-108, 2005.

MIHAILOVIĆ, D.; ŠAPONJIĆ, Z.; RADOIČIĆ, M.; RADETIĆ, T.; JOVANČIĆ, P.; NEDELJKOVIĆ, J.; RADETIĆ, M. Functionalization of polyester fabrics with alginates and TiO<sub>2</sub> nanoparticles. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, n. 3, p. 526-532, 2010.

MOITA, N. F. V. C. **Implementação do método Taguchi e análise de experiências na fase de testes de moldes para injeção de plásticos**. Engenharia Mecânica, Universidade Técnica de Lisboa, 2007. 121 p.

MÓLGORA, C. C.; DOMÍNGUEZ, A. M.; AVILA, E. M.; DROGUI, P.; BUELNA, G. Removal of arsenic from drinking water: A comparative study between electrocoagulation-microfiltration and chemical coagulation-microfiltration processes. **Separation and Purification Technology**, v. 118, n., p. 645-651, 2013.

MONTEIRO, R. A. R.; MIRANDA, S. M.; RODRIGUES-SILVA, C.; FARIA, J. L.; SILVA, A. M. T.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. Gas phase oxidation of n-decane and PCE by photocatalysis using an annular photoreactor packed with a monolithic catalytic bed coated with P25 and PC500. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 165, n., p. 306-315, 2015.

MONTGOMERY, D. **Design and Analysis of Experiments, 5th edition.**, Wiley, New York, 2000

MOON, K.; GUALLAR, E.; NAVAS-ACIEN, A. Arsenic exposure and cardiovascular disease: an updated systematic review. **Current atherosclerosis reports**, v. 14, n. 6, p. 542-555, 2012.

MOUNIR, B.; PONS, M. N.; ZAHRAA, O.; YAACOUBI, A.; BENHAMMOU, A. Discoloration of a red cationic dye by supported TiO<sub>2</sub> photocatalysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 148, n. 3, p. 513-520, 2007.

MURCOTT, S. **Arsenic Contamination in the World: an International Sourcebook**. London, 2012.

MURUGAN, E.; RANGASAMY, R. Development of Stable Pollution Free TiO<sub>2</sub>/Au Nanoparticle Immobilized Green Photo Catalyst for Degradation of Methyl Orange. **Journal of Biomedical Nanotechnology**, v. 7, n. 1, p. 225-228, 2011.

NAGAOKA, S.; HAMASAKI, Y.; ISHIHARA, S.-I.; NAGATA, M.; IIO, K.; NAGASAWA, C.; IHARA, H. Preparation of carbon/TiO<sub>2</sub> microsphere composites from cellulose/TiO<sub>2</sub> microsphere composites

and their evaluation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 177, n. 2, p. 255-263, 2002.

NASKAR, S.; ARUMUGOM PILLAY, S.; CHANDA, M. Photocatalytic degradation of organic dyes in aqueous solution with TiO<sub>2</sub> nanoparticles immobilized on foamed polyethylene sheet. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 113, n. 3, p. 257-264, 1998.

NAZARI, A. M.; RADZINSKI, R.; GHAREMAN, A. Review of arsenic metallurgy: Treatment of arsenical minerals and the immobilization of arsenic. **Hydrometallurgy**, v. 174, n., p. 258-281, 2017.

NICOLETTI, G. **Imobilização de Lipase B de Candida Antertica em Espuma de Poliuretano e Aplicação na Síntese do Éster Geranil Propionato**. Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos - EQA, Universidade Federal de Santa Catarina, Universidade Federal de Santa Catarina, 2014. 81 p.

NIEDZIELSKI, P.; SIEPAK, M. **Analytical methods for determining arsenic, antimony and selenium in environmental samples**, 2003, v.12. 653-667 p.

NINGYUAN, Z.; YAN, T.; QIAO, J.; CAO, H. **Adsorption of arsenic, phosphorus and chromium by bismuth impregnated biochar: Adsorption mechanism and depleted adsorbent utilization**, 2016,

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21, n., p. 69-72, 1998.

OHNO, T.; SARUKAWA, K.; TOKIEDA, K.; MATSUMURA, M. Morphology of a TiO<sub>2</sub> Photocatalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases. **Journal of Catalysis**, v. 203, n. 1, p. 82-86, 2001.

OLIVEIRA, D. F. M.; BATISTA, P. S.; MULLER, P. S.; VELANI, V.; FRANÇA, M. D.; DE SOUZA, D. R.; MACHADO, A. E. H. Evaluating the effectiveness of photocatalysts based on titanium dioxide in the degradation of the dye Ponceau 4R. **Dyes and Pigments**, v. 92, n. 1, p. 563-572, 2012.



ORTEGA, A.; OLIVA, I.; CONTRERAS, K. E.; GONZÁLEZ, I.; CRUZ-DÍAZ, M. R.; RIVERO, E. P. Arsenic removal from water by hybrid electro-regenerated anion exchange resin/electrodialysis process. **Separation and Purification Technology**, v. 184, n., p. 319-326, 2017.

PAIVA, J. M. F. D.; MAYER, S.; CÂNDIDO, G. M.; REZENDE, M. C. Avaliação da temperatura de transição vítrea de compósitos poliméricos reparados de uso aeronáutico. **Polímeros**, v. 16, n., p. 79-87, 2006.

PARGA, J. R.; COCKE, D. L.; VALENZUELA, J. L.; GOMES, J. A.; KESMEZ, M.; IRWIN, G.; MORENO, H.; WEIR, M. Arsenic removal via electrocoagulation from heavy metal contaminated groundwater in La Comarca Lagunera México. **Journal of Hazardous Materials**, v. 124, n. 1, p. 247-254, 2005.

PATACA, L. C. M.; BORTOLETO, G. G.; BUENO, M. I. M. S. Determinação de arsênio em águas contaminadas usando fluorescência de raios-X por energia dispersiva. **Química Nova**, v. 28, n., p. 579-582, 2005.

PATRÍCIO, P. S. D. O. **Blendas de poliuretanas termoplásticas: preparação, caracterização e aplicação**. (Tese). Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, 2005. 169 p.

PEREIRA, B. M. **Hidrogéis de Poli(Álcool Vinílico): Efeito da Densidade de Reticulação e da Natureza Química do Reticulante Sobre a Liberação Controlada de Compostos Iônicos**. Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campina-SP, 1997. 99 p.

PEREIRA, J. C. **Estudo do Comportamento de Nanopartículas de Dióxido de Titânio em Diferentes Suspensões**. (Dissertação). Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2010. 112 p.

PETROCHENKO, P. E.; SCAREL, G.; HYDE, G. K.; PARSONS, G. N.; SKOOG, S. A.; ZHANG, Q.; GOERING, P. L.; NARAYAN, R. J. Prevention of ultraviolet (UV)-induced surface damage and cytotoxicity of polyethersulfone using atomic layer deposition (ALD) titanium dioxide. **JOM**, v. 65, n. 4, p. 550-556, 2013.

PINHO, L. X.; AZEVEDO, J.; MIRANDA, S. M.; ÂNGELO, J.; MENDES, A.; VILAR, V. J. P.; VASCONCELOS, V.; BOAVENTURA, R. A. R. Oxidation of microcystin-LR and cylindrospermopsin by heterogeneous photocatalysis using a tubular photoreactor packed with different TiO<sub>2</sub> coated supports. **Chemical Engineering Journal**, v. 266, n., p. 100-111, 2015.

PUNDIR, R.; CHARY, G. H. V. C.; DASTIDAR, M. G. Application of Taguchi method for optimizing the process parameters for the removal of copper and nickel by growing *Aspergillus* sp. **Water Resources and Industry**, v. 20, n., p. 83-92, 2018.

RAHMAN, M. A.; SAHA, C. K.; WARD, A. J.; MØLLER, H. B.; ALAM, M. M. Anaerobic co-digestions of agro-industrial waste blends using mixture design. **Biomass and Bioenergy**, v. 122, n., p. 156-164, 2019.

RAMASUNDARAM, S.; SEID, M. G.; CHOE, J. W.; KIM, E.-J.; CHUNG, Y. C.; CHO, K.; LEE, C.; HONG, S. W. Highly reusable TiO<sub>2</sub> nanoparticle photocatalyst by direct immobilization on steel mesh via PVDF coating, electrospraying, and thermal fixation. **Chemical Engineering Journal**, v. 306, n., p. 344-351, 2016.

RODRÍGUEZ, M.; MALATO, S.; PULGARIN, C.; CONTRERAS, S.; CURCÓ, D.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S. Optimizing the solar photo-Fenton process in the treatment of contaminated water. Determination of intrinsic kinetic constants for scale-up. **Solar Energy**, v. 79, n. 4, p. 360-368, 2005.

ROSA, J. L.; ROBIN, A.; SILVA, M. B.; BALDAN, C. A.; PERES, M. P. Electrodeposition of copper on titanium wires: Taguchi experimental design approach. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 209, n. 3, p. 1181-1188, 2009.

RTIMI, S.; PULGARIN, C.; SANJINES, R.; KIWI, J. Kinetics and mechanism for transparent polyethylene-TiO<sub>2</sub> films mediated self-cleaning leading to MB dye discoloration under sunlight irradiation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 162, n., p. 236-244, 2015.

SADEGHI, M.; TAHERI, H.; TARASHI, Z. **Gas permeation properties of polyurethane-TiO<sub>2</sub> nanocomposite membranes matrix membrane for gas separation**, 2011.

SADOWSKI, R.; WACH, A.; BUCHALSKA, M.; KUŚTROWSKI, P.; MACYK, W. Photosensitized TiO<sub>2</sub> films on polymers – Titania-polymer interactions and visible light induced photoactivity. **Applied Surface Science**, v. 475, n., p. 710-719, 2019.

SAHA, J. C.; DIKSHIT, A. K.; BANDYOPADHYAY, M.; SAHA, K. C. A Review of Arsenic Poisoning and its Effects on Human Health. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 29, n. 3, p. 281-313, 1999.

SAHABI, D. M.; TAKEDA, M.; SUZUKI, I.; KOIZUMI, J.-I. Adsorption and abiotic oxidation of arsenic by aged biofilter media: Equilibrium and kinetics. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, n. 2, p. 1310-1318, 2009.

SAHU, O.; MAZUMDAR, B.; CHAUDHARI, P. K. **Treatment of wastewater by electrocoagulation: A review**, 2013, v.21.

SAKTHIVEL, S.; SHANKAR, M. V.; PALANICHAMY, M.; ARABINDOO, B.; BAHNEMANN, D. W.; MURUGESAN, V. Enhancement of photocatalytic activity by metal deposition: characterisation and photonic efficiency of Pt, Au and Pd deposited on TiO<sub>2</sub> catalyst. **Water Research**, v. 38, n. 13, p. 3001-3008, 2004.

SALIM, M. M. F. F.; NOVACK, A.; SOARES, P. A.; MEDEIROS, Â.; GRANATO, M. A.; SOUZA, A. A. U.; VILAR, V. J. P.; GUELLI U. SOUZA, S. M. A. Photochemical UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation system as an effective method for the decolourisation of bio-treated textile wastewaters: towards onsite water reuse. **RSC Advances**, v. 6, n. 93, p. 90631-90645, 2016.

SÁNCHEZ, B.; CORONADO, J. M.; CANDAL, R.; PORTELA, R.; TEJEDOR, I.; ANDERSON, M. A.; TOMPKINS, D.; LEE, T. Preparation of TiO<sub>2</sub> coatings on PET monoliths for the photocatalytic elimination of trichloroethylene in the gas phase. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 66, n. 3, p. 295-301, 2006.

SANTOS, E. C. D. O.; JESUS, I. M. D.; BRABO, E. D. S.; FAYAL, K. F.; SÁ FILHO, G. C.; LIMA, M. D. O.; MIRANDA, A. M. M.; MASCARENHAS, A. S.; SÁ, L. L. C. D.; SILVA, A. P. D.; CÂMARA, V. D. M. Exposição ao mercúrio e ao arsênio em Estados da Amazônia: síntese dos estudos do Instituto Evandro Chagas/FUNASA. **Revista Brasileira de Epidemiologia**, v. 6, n., p. 171-185, 2003.

SANTOS, L. M. D. **Preparo e caracterização de catalisadores baseados em óxido de titânio dopado com íons prata, para emprego em fotocatalise**. Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2013. 93 p.

SANTOS, P. M. D.; CARDOSO, M. A. G.; KHOURI, S.; PAULA JÚNIOR, A. R. D.; UEHARA, M.; SAKANE, K. K. Utilização da microespectroscopia infravermelha (FT-IR) para teste de algoritmos estatísticos na diferenciação dos micro-organismos *Candida albicans*, *Candida dubliniensis* e *Candida parapsilosis*. **Revista Brasileira de Engenharia Biomédica**, v. 28, n., p. 398-409, 2012.

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

SCHIO, R. R.; ROSA, B. D.; GONÇALVES, J.; PINTO, L.; MALLMANN, E. S.; DOTTO, G. L. Synthesis of a bio-based polyurethane/chitosan composite foam using ricinoleic acid for the adsorption of Food Red 17 dye. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 121, n., p. 373-380, 2019.

SEEHARAJ, P.; KONGMUN, P.; PAIPLD, P.; PRAKOBMIT, S.; SRIWONG, C.; KIM-LOHSONTORN, P.; VITTAYAKORN, N. Ultrasonically-assisted surface modified TiO<sub>2</sub>/rGO/CeO<sub>2</sub> heterojunction photocatalysts for conversion of CO<sub>2</sub> to methanol and ethanol. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 58, n., p. 104657, 2019.

SERPONE, N.; BORGARELLO, E.; HARRIS, R.; CAHILL, P.; BORGARELLO, M.; PELIZZETTI, E. Photocatalysis over TiO<sub>2</sub> supported on a glass substrate. **Solar Energy Materials**, v. 14, n. 2, p. 121-127, 1986.

SERPONE, N.; LAWLESS, D.; DISDIER, J.; HERRMANN, J.-M. **Spectroscopic, Photoconductivity, And Photocatalytic Studies Of TiO<sub>2</sub> Colloids - Naked And with the Lattice Doped with Cr<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, And V<sup>5+</sup> Cations**, 1994, v.10. 643-652 p.

SHAMSIPUR, M.; FATTAHI, N.; ASSADI, Y.; SADEGHI, M.; SHARAFI, K. Speciation of As(III) and As(V) in water samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry after solid phase extraction combined with dispersive liquid–liquid microextraction based on the solidification of floating organic drop. **Talanta**, v. 130, n., p. 26-32, 2014.

SHAN, A. Y.; GHAZI, T. I. M.; RASHID, S. A. Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review. **Applied Catalysis A: General**, v. 389, n. 1, p. 1-8, 2010.

SHARMA, S.; MALIK, A.; SATYA, S. Application of response surface methodology (RSM) for optimization of nutrient supplementation for Cr (VI) removal by *Aspergillus lentulus* AML05. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, n. 2, p. 1198-1204, 2009.

SHIMADZU, C. **Atomic Absorption Spectrophotometry Cookbook AA 6800**. Osaka, 2002

SHOABARGH, S.; KARIMI, A.; DEHGHAN, G.; KHATAEE, A. A hybrid photocatalytic and enzymatic process using glucose oxidase immobilized on TiO<sub>2</sub>/polyurethane for removal of a dye. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 5, p. 3150-3156, 2014.

SILVA, J. S. A.; CHAVES, E. S.; SANTOS, É. J. D.; SAINT'PIERRE, T. D.; FRESCURA, V. L. A.; CURTIUS, A. J. Calibration techniques and modifiers for the determination of Cd, Pb and Tl in biodiesel as microemulsion by graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 21, n., p. 620-626, 2010.

SIMON, G.; HUANG, H.; PENNER-HAHN, J.; KESLER, S.; S. KAO, L. Oxidation state of gold and arsenic in gold-bearing arsenian pyrite. **American Mineralogist**, v.84, p.1071-1079, 1999.

SINGH, H. K.; MUNEEER M FAU - BAHNEMANN, D.; BAHNEMANN, D. Photocatalysed degradation of a herbicide derivative, bromacil, in aqueous suspensions of titanium dioxide. **Photochemical and Photobiological Sciences**, v.2, p.1474-905, 2003.

SINGH, S.; MAHALINGAM, H.; SINGH, P. K. Polymer-supported titanium dioxide photocatalysts for environmental remediation: A review. **Applied Catalysis A: General**, v. 462-463, p. 178-195, 2013.

SISTI, L.; CRUCIANI, L.; TOTARO, G.; VANNINI, M.; BERTI, C.; TOBALDI, D. M.; TUCCI, A.; ALOISIO, I.; DI GIOIA, D.; COMMEREUC, S. TiO<sub>2</sub> deposition on the surface of activated fluoropolymer substrate. **Thin Solid Films**, v. 520, n. 7, p. 2824-2828, 2012.

SIVLIM, T.; AKKAN, Ş.; ALTIN, İ.; KOÇ, M.; SÖKMEN, M. TiO<sub>2</sub> Immobilized Biodegradable Polymer for Photocatalytic Removal of Chlorophenol. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 223, n. 7, p. 3955-3964, 2012.

SMEDLEY, P. L.; KINNIBURGH, D. G. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. **Applied Geochemistry**, v. 17, n. 5, p. 517-568, 2002.

SOARES, M. S. **Síntese e caracterização de espumas de poliuretano para imobilização de células íntegras e aplicação na síntese de biodiesel**. (Dissertação). Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, p.119, 2012..

SONG, P.; YANG, Z.; ZENG, G.; YANG, X.; XU, H.; WANG, L.; XU, R.; XIONG, W.; AHMAD, K. Electrocoagulation treatment of arsenic in wastewaters: A comprehensive review. **Chemical Engineering Journal**, v. 317, p. 707-725, 2017.

SONG, S.; GALLEGOS-GARCIA, M. Chapter 11 - Arsenic Removal from Water by the Coagulation Process. In: Fanun, Monzer (Ed.). **The Role of Colloidal Systems in Environmental Protection**. Amsterdam: Elsevier, 2014, p.261-277.

SOPYAN, I.; WATANABE, M.; MURASAWA, S.; HASHIMOTO, K.; FUJISHIMA, A. A film-type photocatalyst incorporating highly active

TiO<sub>2</sub> powder and fluororesin binder: photocatalytic activity and long-term stability. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 415, n. 1, p. 183-186, 1996.

SRIWONG, C.; WONGNAWA, S.; PATARAPAIBOOLCHAI, O. Photocatalytic activity of rubber sheet impregnated with TiO<sub>2</sub> particles and its recyclability. **Catalysis Communications**, v. 9, n. 2, p. 213-218, 2008.

SUBRAHMANYAM, M.; BOULE, P.; DURGA KUMARI, V.; NAVEEN KUMAR, D.; SANCELME, M.; RACHEL, A. Pumice stone supported titanium dioxide for removal of pathogen in drinking water and recalcitrant in wastewater. **Solar Energy**, v. 82, n. 12, p. 1099-1106, 2008.

SUN, S.; JI, C.; WU, L.; CHI, S.; QU, R.; LI, Y.; LU, Y.; SUN, C.; XUE, Z. Facile one-pot construction of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterojunction for arsenic removal by synchronous visible light catalysis oxidation and adsorption. **Materials Chemistry and Physics**, v. 194, n., p. 1-8, 2017.

SUNG, Y.-M.; LEE, Y.-J.; LEE, S.-M. Anatase crystal growth and photocatalytic characteristics of hot water-treated polyethylene oxide-titania nanohybrids. **Journal of Crystal Growth**, v. 267, n. 1, p. 312-316, 2004.

TAGUCHI, G.; ORGANIZATION, A. P. **Introduction to quality engineering: designing quality into products and processes**: The Organization, 1986

TAJRA, A. **Alergias e metais pesados no sangue: a vida de quem cresce com a lama em MG**. São Paulo, SP: UOL, 2018. 2019.

TAUROZZI, J. T.; HACKLEY, V.; WIESNER, M. **Preparation of nanoparticle dispersions from powdered material using ultrasonic disruption**, 2012, v.1. 1-10 p.

TAVARES, C. J.; MARQUES, S. M.; REBOUTA, L.; LANCEROS-MÉNDEZ, S.; SENCADAS, V.; COSTA, C. M.; ALVES, E.; FERNANDES, A. J. PVD-Grown photocatalytic TiO<sub>2</sub> thin films on PVDF substrates for sensors and actuators applications. **Thin Solid Films**, v. 517, n. 3, p. 1161-1166, 2008a.

TAVARES, C. J.; MARQUES, S. M.; LANCEROS-MÉNDEZ, S.; SENCADAS, V.; TEIXEIRA, V.; CARNEIRO, J. O.; MARTINS, A. J.; FERNANDES, A. J. Strain analysis of photocatalytic TiO<sub>2</sub> thin films on polymer substrates. **Thin Solid Films**, v. 516, n. 7, p. 1434-1438, 2008b.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. **Processos Oxidativos Avançados conceitos teóricos**. Publisher(Caderno Temático).

TENNAKONE, K.; TILAKARATNE, C. T. K.; KOTTEGODA, I. R. M. Photocatalytic degradation of organic contaminants in water with TiO<sub>2</sub> supported on polythene films. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 87, n. 2, p. 177-179, 1995.

TOLEDO, T. V. **Adsorção E Dessorção de Arsênio(V) Pelo Compósito Magnético Hidrocalcita-Ferro e Seu Emprego na Remoção Deste Elemento de Águas da Região do Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais**. (Dissertação). Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, Universidade Federal de Viçosa, 2010. 104 p.

TRYK, D. A.; FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Recent topics in photoelectrochemistry: achievements and future prospects. **Electrochimica Acta**, v. 45, n. 15, p. 2363-2376, 2000.

TSANG, S.; PHU, F.; BAUM, M. M.; POSKREBYSHEV, G. A. Determination of phosphate/arsenate by a modified molybdenum blue method and reduction of arsenate by S<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>. **Talanta**, v. 71, n. 4, p. 1560-1568, 2007.

ULUSOY, H. İ.; AKÇAY, M.; ULUSOY, S.; GÜRKAN, R. Determination of ultra trace arsenic species in water samples by hydride generation atomic absorption spectrometry after cloud point extraction. **Analytica Chimica Acta**, v. 703, n. 2, p. 137-144, 2011.

UNGUREANU, G.; SANTOS, S.; BOAVENTURA, R.; BOTELHO, C. Arsenic and antimony in water and wastewater: Overview of removal techniques with special reference to latest advances in adsorption. **Journal of Environmental Management**, v. 151, n., p. 326-342, 2015.

URBANO, B. F.; RIVAS, B. L.; MARTINEZ, F.; ALEXANDRATOS, S. D. Water-insoluble polymer-clay nanocomposite ion exchange resin



based on N-methyl-d-glucamine ligand groups for arsenic removal. **Reactive and Functional Polymers**, v. 72, n. 9, p. 642-649, 2012.

VAN GRIEKEN, R.; MARUGÁN, J.; SORDO, C.; MARTÍNEZ, P.; PABLOS, C. Photocatalytic inactivation of bacteria in water using suspended and immobilized silver-TiO<sub>2</sub>. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 93, n. 1, p. 112-118, 2009.

VASUDEVAN, S.; LAKSHMI, J.; SOZHAN, G. Studies on the Removal of Arsenate by Electrochemical Coagulation Using Aluminum Alloy Anode. **CLEAN – Soil, Air, Water**, v. 38, n. 5-6, p. 506-515, 2010.

VELLA, G.; IMOBERDORF, G. E.; SCLAFANI, A.; CASSANO, A. E.; ALFANO, O. M.; RIZZUTI, L. Modeling of a TiO<sub>2</sub>-coated quartz wool packed bed photocatalytic reactor. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 96, n. 3, p. 399-407, 2010.

VITHANAGE, M.; CHANDRAJITH, R.; WEERASOORIYA, R. Role of natural red earth in arsenic removal in drinking water – comparison with synthetic gibbsite and goethite. In: (Ed.). **Trace Metals and other Contaminants in the Environment**: Elsevier, 2007. v.9, p.587-601.

WEAST, R. C. **CRC handbook of chemistry and physics**. Boca Ratón, Fla.: CRC, 1985.

WEI, Z.; WANG, Z.; YAN, J.; LIU, Y.; WU, Y.; FANG, Y.; YU, L.; CHENG, G.; PAN, Z.; HU, G. Adsorption and oxidation of arsenic by two kinds of  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>. **Journal of Hazardous Materials**, v. 373, n., p. 232-242, 2019.

WHO. **Guidelines for Drinking-water Quality**. Geneva: World Health Organization, 2011, v.1. 564 p.

WRIGHT, J. D.; SOMMERDIJK, N. A. **Sol-gel materials: chemistry and applications**: CRC press, 2014.

WU, Q.; ZHAO, J.; QIN, G.; WANG, C.; TONG, X.; XUE, S. Photocatalytic reduction of Cr(VI) with TiO<sub>2</sub> film under visible light. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 142-143, n., p. 142-148, 2013.

XIONG, Y.; TONG, Q.; SHAN, W.; XING, Z.; WANG, Y.; WEN, S.; LOU, Z. Arsenic transformation and adsorption by iron hydroxide/manganese dioxide doped straw activated carbon. **Applied Surface Science**, v. 416, n., p. 618-627, 2017.

XU, Y.; PETROVIC, Z.; DAS, S.; WILKES, G. L. Morphology and properties of thermoplastic polyurethanes with dangling chains in ricinoleate-based soft segments. **Polymer**, v. 49, n. 19, p. 4248-4258, 2008.

YAGHOUBI, H.; TAGHAVINIA, N.; ALAMDARI, E. K. Self cleaning TiO<sub>2</sub> coating on polycarbonate: Surface treatment, photocatalytic and nanomechanical properties. **Surface and Coatings Technology**, v. 204, n. 9, p. 1562-1568, 2010.

YAMAMURA, S.; AMACHI, S. **Microbiology of inorganic arsenic: From metabolism to bioremediation**, 2014, v.118.

YANG, H.; LIN, W. Y.; RAJESHWAR, K. Homogeneous and heterogeneous photocatalytic reactions involving arsenate and arsenite species in aqueous media. **Journal Photochemical Photobiol**, v. 123, n. 137-143, p. 98, 1999.

YANG, J.-H.; HAN, Y.-S.; CHOY, J.-H. TiO<sub>2</sub> thin-films on polymer substrates and their photocatalytic activity. **Thin Solid Films**, v. 495, n. 1, p. 266-271, 2006.

YANG, W. H.; TARNG, Y. S. Design optimization of cutting parameters for turning operations based on the Taguchi method. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 84, n. 1, p. 122-129, 1998.

YAZDANI, M.; TUUTIJÄRVI, T.; BHATNAGAR, A.; VAHALA, R. Adsorptive removal of arsenic(V) from aqueous phase by feldspars: Kinetics, mechanism, and thermodynamic aspects of adsorption. **Journal of Molecular Liquids**, v. 214, n., p. 149-156, 2016.

YOON, S.-H.; OH, S.-E.; YANG, J. E.; LEE, J. H.; LEE, M.; YU, S.; PAK, D. TiO<sub>2</sub> Photocatalytic Oxidation Mechanism of As(III). **Environmental Science & Technology**, v. 43, n. 3, p. 864-869, 2009.

YU, J.; LANGRIDGE, W. Expression of Rotavirus Capsid Protein VP6 in Transgenic Potato and Its Oral Immunogenicity in Mice. **Transgenic Research**, v. 12, n. 2, p. 163-169, 2003.

YUIN WU, A. W. **Taguchi Methods for Robust Design** New York: American Society of Mechanical Engineers 2000. 336 p.

ZHANG, F. S.; ITOH, H. Photocatalytic oxidation and removal of arsenite from water using slag-iron oxide-TiO<sub>2</sub> adsorbent. **Chemosphere**, v. 65, n. 1, p. 125-131, 2006.

ZHANG, P.; YAO, W.; YUAN, S. Citrate enhanced release of arsenic during pyrite oxidation at circumneutral conditions. **Water Research**, v. 109, n., p. 245-252, 2017.

ZHIYONG, Y.; KEPPNER, H.; LAUB, D.; MIELCZARSKI, E.; MIELCZARSKI, J.; KIWI-MINSKER, L.; RENKEN, A.; KIWI, J. Photocatalytic discoloration of Methyl Orange on innovative parylene-TiO<sub>2</sub> flexible thin films under simulated sunlight. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 79, n. 1, p. 63-71, 2008.

ZHU, Q.; HAN, C. C. Study of telechelic polyurethane with perfluoropolyether tails. **Polymer**, v. 51, n. 4, p. 877-882, 2010.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO<sub>2</sub>. **Química Nova**, v. 21, n., p. 319-325, 1998.