UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

THIAGO GOMES CORDEIRO

**Estudo da viabilidade da combinação da
decomposição fotocatalítica de matéria orgânica
com a geração de hidretos voláteis visando a
determinação de arsênio por espectrometria de
absorção atômica**

**Versão corrigida da Dissertação conforme Resolução CoPGr 5890
O original se encontra disponível na Secretaria de Pós-Graduação do
IQ-USP**

São Paulo

Data do Depósito na SPG:

04/04/2014

THIAGO GOMES CORDEIRO

**Estudo da viabilidade da combinação da
decomposição fotocatalítica de matéria orgânica
com a geração de hidretos voláteis visando a
determinação de arsênio por espectrometria de
absorção atômica**

*Dissertação apresentada ao Instituto de
Química da Universidade de São Paulo para
obtenção do Título de Mestre em Ciências
(Química).*

Orientador: Prof. Dr. Ivano Gebhardt Rolf Gutz

São Paulo

*Aos meus pais, Irany e Manoel, e à minha
irmã Bruna, pela ajuda, compreensão e
apoio dedicado ao longo desse período.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, minha gratidão é dedicada a Deus, por inúmeras razões: pelo seu amor incondicional e fidelidade; pela oportunidade concedida de desfrutar tamanho aprendizado ao longo desse período; pelos momentos de conquista e também pelos momentos de reflexão.

Aos meus pais, Irany e Manoel, pela educação digna, ensinando valores que levarei para a minha vida, sempre prontos a ajudar, dando conselhos que me direcionam até hoje. Obrigado pela compreensão e apoio ao longo desse período, que eu julgo tão fundamental. Muito eu devo a vocês. Não terminaria minha graduação se não fosse por vocês. Não conseguiria mais essa conquista sem o apoio de vocês. Muito obrigado! À minha irmã Bruna, pelo apoio e torcida por esse dia tão esperado. Mesmo que com as “discussões nossas de cada dia”, esse laço que nos une é vitalício.

Ao prof. Ivano Gutz, docente de criatividade e seriedade excepcional. Nos tempos de iniciação científica, apenas o “conhecia” por meio de outras pessoas; hoje, porém, tenho a oportunidade única de trabalhar sob sua orientação. Está sempre disposto a compartilhar seu conhecimento com idéias e sugestões que enriquecem qualquer trabalho, além de orientar de maneira singular e paciente. Obrigado pela oportunidade, chefe!

Ao prof. Pedro Vitoriano, grande colaborador desta pesquisa, por disponibilizar toda a infraestrutura de seu laboratório, além da experiência e contribuição fornecida para que esta dissertação fosse desenvolvida. Agradeço também a todos que ali trabalham, por tamanha receptividade durante minha “estadia” e pela ajuda quando necessária.

Ao prof. Jairo Pedrotti, primeiro incentivador desta empreitada acadêmica. Foi sob sua orientação durante os 2 anos de iniciação científica que tive meus primeiros passos, pois sempre apoiou, desde aquela época, a ideia de alçar voos maiores nessa área.

A todos os companheiros de laboratório, pelo apoio e auxílio para que esta dissertação fosse concretizada, em especial ao Fernando e ao Mauro, que me ajudaram na confecção e montagem de peças adaptadas ao sistema utilizado nesse projeto, e ao Dênis, Guilherme e Vagner, pelo auxílio na execução de determinados experimentos, sempre disponibilizando tempo quando necessário.

Aos irmãos de fé, amigos de graduação e aos familiares que sempre apoiaram e torceram por essa conquista, meus sinceros agradecimentos.

E por último, ao CNPq, pela bolsa concedida. Obrigado!

“Feliz aquele que transfere o que sabe e aprende o que ensina.”

Cora Coralina

RESUMO

Cordeiro, T. G. **Estudo da viabilidade da combinação da decomposição fotocatalítica de matéria orgânica com a geração de hidretos voláteis visando a determinação de arsênio por espectrometria de absorção atômica**. 2014. 95 p. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Propõe-se, pela primeira vez, a associação do tratamento fotocatalítico de amostra, direcionado à degradação e/ou eliminação de interferentes orgânicos, com a separação analito/matriz via geração de hidretos voláteis seguida de determinação por espectrometria de absorção atômica (HG-AAS). O fotocatalisador TiO_2 (P-25) foi utilizado sempre em suspensão na amostra, e como fonte de radiação UV empregou-se lâmpada de mercúrio. Duas geometrias de reator fotocatalítico foram examinadas: irradiação estacionária de amostras contidas em cubetas de quartzo (3,5 mL); e irradiação em reator tubular constituído de bobina de Teflon montada em torno da lâmpada. Para avaliar a eficiência do tratamento sob diferentes condições, utilizou-se inicialmente o sistema-modelo Cd(II)-EDTA , com detecção do Cd(II) não quelado por voltametria de pulso diferencial em eletrodo de gota pendente de mercúrio, sabidamente não influenciada pelo TiO_2 em suspensão. Nos estudos com HG-AAS, focalizou-se a aplicação do tratamento fotocatalítico à decomposição da arsenobetaina (Asb), um composto modelo interessante por ser refratário aos tratamentos convencionais (micro-ondas + digestão ácida). As condições selecionadas para a etapa de HG-AAS foram: concentração de HCl , 3 mol.L^{-1} , concentração de NaBH_4 , 1% m/v em NaOH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, volume de amostra, 0,10 mL e temperatura do atomizador de tubo de quartzo, 980°C . Nessas condições, as curvas de calibração obtidas por HG-AAS para As(III) e As(V) na faixa de 0,020 a $0,100 \text{ mg.L}^{-1}$ (20 a 100 ppb) apresentaram linearidade e sensibilidade próximas, indicando eficiência de formação similares, característica esta favorável à quantificação total de arsênio em aplicações futuras a amostra reais. Estudos preliminares mostraram que a taxa de recuperação do arsênio é maior no tratamento fotocatalítico realizado em meio alcalino, ($\text{pH}=12$) em razão da menor tendência à adsorção de arsênio em TiO_2 nesse meio frente ao neutro e ácido. Parâmetros como o tempo de irradiação, concentração do fotocatalisador e de Asb, além da influência de O_2 molecular como *scavenger* de elétrons também foram investigados. Nas condições selecionadas, partindo-se de uma solução de Asb $0,075 \text{ mg.L}^{-1}$ em arsênio, alcançou-se recuperação aproximada de 80% mediante irradiação por 15 minutos e de 100% após 45 minutos. A decomposição da Asb pelo método fotocatalítico proposto foi confirmada por espectrometria de massa com ionização por *electrospray* e estudos adicionais poderão revelar se as espécies de arsênio envolvidas na geração da arsina encontram-se completamente mineralizadas.

Palavras-chave: arsenobetaina, geração de hidretos, fotocatalise heterogênea, TiO_2 , tratamento de amostra.

ABSTRACT

Cordeiro, T. G. **Feasibility study of the combination of photocatalytic organic matter decomposition with volatile hydride generation aiming arsenic determination by atomic absorption spectrometry.** 2014. 95 p. Master Thesis. Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

The combination of photocatalytic sample preparation, aiming degradation of organic interferences, with analyte/matrix separation by generation of volatile hydrides followed by atomic absorption spectrometric determination (HG-AAS) is proposed for the first time in this work, mainly devoted to the investigation of total arsenic analysis. A mercury lamp served as source of UV-radiation and the photocatalyst, TiO_2 (P25), was used as a suspension in the sample solution. Two geometries of photocatalytic reactor were examined: stationary irradiation of a set of samples contained in 3.5 mL quartz cuvettes (preferred one for the present application) and stopped-flow irradiation of a sample in a tubular reactor consisting of a Teflon tube coiled around the lamp. Evaluation of the digestion efficiency of the reactors under different conditions was made with help of the model system Cd(II)-EDTA , with detection of the unchelated Cd(II) by differential pulse voltammetry with the hanging mercury drop electrode, known to work in the presence of TiO_2 suspension. The subsequent studies in combination with HG-AAS focused on the photocatalytic degradation of arsenobetaine (Asb), chosen as a model because it is particularly resistant to conventional treatments (microwave + acid digestion). The following conditions were established for the HG-AAS step: HCl concentration (3 mol.L^{-1}) and NaBH_4 concentration (1% m/v in $\text{NaOH } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$), sample volume (0.10 mL) and atomization temperature (980°C). Calibration curves for As (III) and As (V) by HG-AAS in the range of 0,020 to 0,100 mg.L^{-1} (20 a 100 ppb) conveyed in slope and linearity, indicating the same efficiency of arsine formation from both species, favoring the total quantification of arsenic in the sample. Alkaline medium ($\text{pH}=12$) was preferred for the photocatalytic digestion because recoveries of arsenic were better than in neutral or acidic medium, possibly due to lower losses by adsorption of arsenic species on TiO_2 . The effects of parameters such as irradiation time, concentration of the photocatalyst and of arsenobetaine, as well as the influence of molecular O_2 as an electron scavenger were investigated. Under selected conditions and for a starting solution of 0,075 mg.L^{-1} Asb an arsenic recovery of 80% approximately was obtained after 15 minutes of irradiation while full recovery required 45 minutes. The decomposition of the Asb molecule after irradiation was confirmed by electrospray mass spectrometry and a further study may reveal if the arsenic species involved in the arsine generation are fully mineralized ones.

Keywords: arsenobetaine, arsenic analysis, hydride generation, heterogeneous photocatalysis, TiO_2 , sample preparation, atomic spectrometry.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	9
1.1. O uso da irradiação UV no tratamento de amostra.....	13
1.2. Fotocatálise heterogênea	15
1.3. Espectrometria de absorção atômica e o desenvolvimento da HG-AAS ..	21
1.4. Mecanismo de formação de hidretos voláteis	27
2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	31
2.1. Soluções e reagentes	31
2.2. Instrumentação	32
2.2.1. Voltametria.....	32
2.2.2. Sistema de geração de hidreto (HG-AAS)	32
2.2.3. Espectrometria de massas com fonte de ionização por electrospray (ESI-MS).....	35
2.3. Construção e configuração do reator fotocatalítico para irradiação em regime tubular e em fase estacionária	36
2.3.1. Procedimento de amostragem para a configuração por irradiação em regime tubular e em fase estacionária	40
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
3.1. Avaliação da eficiência fotocatalítica na determinação de Cd ²⁺ por voltametria	42
3.2. Avaliação dos parâmetros na otimização do sistema de geração de hidreto.....	54
3.3. Aplicação da fotocatálise heterogênea na degradação da arsenobetaína	64
3.4. Influência da concentração (suspensão) de TiO ₂ na degradação da arsenobetaína	70
3.5. A influência da presença de O ₂ (scavenger) na eficiência fotocatalítica da arsenobetaína	78
3.6. Avaliação comparativa do efeito fotocatalítico na degradação da arsenobetaína para irradiação na ausência de TiO ₂	80
3.7. Investigação de subprodutos da arsenobetaína formados após etapa fotocatalítica por ESI-MS.....	83
4. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	91
5. REFERÊNCIAS	93

1. INTRODUÇÃO

A Química Analítica, com grande destaque na área da instrumentação, tem experimentado nos últimos anos um acentuado crescimento. Técnicas de análise cada vez mais sensíveis são desenvolvidas ou aperfeiçoadas para a determinação de um número variado de elementos, com especial atenção aos metais de transição, dada sua importância na atuação em áreas singulares como, por exemplo, a participação em funções biológicas específicas, além da importante contribuição na área alimentícia, industrial e ambiental. Apesar da grande aplicabilidade e da diversidade em que esses metais e/ou semimetais são encontrados, a forma de absorção (p. ex., contato cutâneo, inalação ou ingestão) de concentrações excedentes aos padrões desejáveis pelo homem, possuem ações tóxicas ou mutagênicas distintas, características do tipo de elemento avaliado (TAVARES e CARVALHO, 1992).

Atenção especial tem sido dedicada a alguns elementos não essenciais ao seres humanos (p. ex., Pb, Cd, Hg e As), seja por toxidez aguda, seja por seus efeitos crônicos, uma vez que apresentam difícil eliminação pelo organismo, contribuindo assim para o acúmulo progressivo a longo prazo, mesmo quando a exposição contínua ou intermitente é muito pequena. Paralelamente às ocorrências naturais desses elementos, a contaminação de solos, animais e seres humanos é causada pela emissão crescente e descontrolada de algumas dessas espécies (CONNELL, 1986). Arsênio, por exemplo, atinge facilmente os lençóis freáticos ou reservatórios e rios, em razão de sua exposição associada a atividades antrópicas, tais como a produção de agentes agrotóxicos (p. ex., pesticidas e herbicidas) e atividades de mineração (SHARMA e SOHN, 2009), obtendo, também, parcela importante na indústria eletrônica, por sua aplicação associada ao gálio como

semicondutor (GaAs) em circuitos eletrônicos. Tais fatores contribuem para o aumento de seu poder de contaminação e dispersão no ambiente, em razão da extrema facilidade de absorção desse elemento por espécies aquáticas e posterior ingestão pelo homem, como fonte de alimentação (CAMPOS et al., 2002; JIMENEZ et al., 2004). As formas químicas e o estado de oxidação em que o arsênio é disponibilizado no meio ambiente determinam seu grau de toxicidade.

Além de espécies como o ácido monometilarsônico (MMA) e o ácido dimetilarsínico (DMA), as principais espécies de arsênio, distribuídas em águas subterrâneas encontram-se nas formas inorgânicas As(III) (arsenito) e As(V) (arsenato), ambas apresentando elevados níveis de toxicidade e reconhecidos efeitos carcinogênicos (SHARMA e SOHN, 2009). A elevada presença do arsênio inorgânico em organismos marinhos pode ser atribuída ao grau de similaridade entre o As(V), disponibilizado na forma H_2AsO_4^- ($\text{pK}_{\text{a}2}=6,8$), com o fosfato (nutriente essencial para diversos organismos marinhos), apresentado como H_2PO_4^- ($\text{pK}_{\text{a}2}=7,1$), considerando o valor estimado de $\text{pH}=8,1$ para sistemas aquáticos (FRANCESCONI, 2010). Tal semelhança acarreta, por exemplo, fácil permeação do arsênio pela membrana da alga e sua posterior absorção intracelular, em razão da baixa eficiência da célula na distinção entre os dois compostos (FRANCESCONI, 2010), resultando na inibição de processos bioquímicos importantes, como a fosforilação oxidativa (DIXON, 1997).

Como alternativa para minimizar os efeitos tóxicos decorrentes da presença de As(V), a célula recorre à metabolização por sucessivas etapas de alquilação, formando diversos compostos orgânicos de arsênio, tais como os arsenoaçúcares (FRANCESCONI, 2010). Também em menor grau de toxicidade, encontram-se os metabólitos derivados de As(V), como o MMA(V) e DMA(V), também havendo

indícios de sua presença na urina humana, como resultado do produto de metilação do arsênio inorgânico (WATANABE e HIRANO, 2013). Das espécies consideradas não tóxicas, apresentam-se a arsenocolina (Asc) e arsenobetaína (Asb) (CULLEN e REIMER, 1989). Apesar de sua rota biossintética ser pouco conhecida, a Asb encontra-se como principal composto orgânico de arsênio presente em alimentos de origem marinha (p. ex., crustáceos e peixes), cuja semelhança estrutural com a glicina betaína (composto com importante função biológica na regulação da pressão osmótica de organismos marinhos), de estrutura $((\text{CH}_3)\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-)$, corrobora a presença desse composto em elevadas quantidades (FRANCESCONI, 2010).

Além disso, pode-se, também, mencionar a interação desses elementos em matrizes complexas, devido à grande quantidade e variabilidade de carga orgânica presente no meio. A disponibilidade de formas químicas distintas em que o mesmo metal ou semimetal se encontra (variação no estado de oxidação; complexação) resulta na sua interação de forma lábil com moléculas orgânicas presentes na matriz, ou também na formação de complexos organometálicos inertes, cuja determinação direta por muitas das técnicas analíticas usuais não é efetiva. Para a grande parte da diversidade de matrizes existentes, ainda não há alternativas satisfatórias de determinação direta, prescindindo inteiramente da preparação ou “abertura” da amostra. Ademais, a legislação vigente, com poucas exceções, continua estabelecendo limites para a concentração total dos elementos tóxicos nos alimentos e no ambiente, e não ainda para suas diferentes espécies.

À vista disso, no campo da química analítica, é interessante a necessidade de que haja um monitoramento frequente dessas espécies, em decorrência do vasto conjunto de analitos com características diversificadas, presentes, muitas vezes, em matrizes distintas e complexas, sendo, portanto, um campo de pesquisa atual na

busca de processos de abertura de amostra (digestão e mineralização). De maneira geral, visa-se destruir ou decompor a matéria orgânica ao ponto de seus resíduos não mais interferirem na determinação total dos metais e semimetais, sem que haja perdas de analito ou contaminação da amostra. No desenvolvimento e aplicação de procedimentos analíticos, a redução ou eliminação da produção de efluentes também vem sendo enfatizada.

Essa etapa de pré-tratamento de amostra é fundamental quando se deseja quantificar a concentração total de metais em nível traço, utilizando-se de métodos analíticos, como as técnicas voltamétricas de redissolução (GOLIMOWSKI e GOLOMOWSKA, 1996; WÜRFELS et al., 1989) e de espectrometria, em especial, de absorção e emissão atômica. Dentre os vários tipos de interferência causados pela presença da matéria orgânica, podem-se citar como exemplo na voltametria, os deslocamentos das ondas voltamétricas e até mesmo a supressão parcial ou total do sinal (GOLIMOWSKI e GOLIMOWSKA, 1996; KOLB et al., 1992; WÜRFELS et al., 1989). Problemas referentes à adsorção irreversível de moléculas na superfície do eletrodo contribuem para essa limitação, devido à diminuição da sua área superficial ativa, cuja remoção só é possível aplicando-se potenciais suficientemente positivos ou, em determinados casos, na necessidade de polimento mecânico (ou tratamentos mais adequados). De qualquer forma, tais procedimentos, quando necessários, levam a um maior tempo de análise, comparado ao tempo de pré-tratamento das amostras. Métodos convencionais visando a mineralização da matéria orgânica são amplamente utilizados para esse fim, como a digestão úmida baseada no aquecimento da amostra em sistemas fechados (p. ex., muflas e fornos de micro-ondas). Nesses procedimentos, a amostra encontra-se na presença de ácidos com forte característica oxidante, adicionados em concentrações elevadas,

individualmente (p. ex., HNO_3), ou em sinergia com outros ácidos (p. ex., $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$), dependendo do tipo de amostra a ser digerida e do teor de carga orgânica presente (KRUG, 2010). Porém, como desvantagens, destacam-se: a necessidade de utilizar reagentes ultra puros de elevado custo, a fim de evitar a contaminação da amostra principalmente na análise de elementos traços, garantindo a precisão e a autenticidade da análise; os riscos inerentes ao manuseio e aquecimento, com aumento expressivo da pressão gasosa quando a digestão é promovida em sistema fechado; e o tratamento do grande volume de resíduos gerados (CAMPOS et al., 2001).

1.1. O uso da irradiação UV no tratamento de amostra

Processos fotoquímicos de eliminação de poluentes orgânicos, especialmente em água, vêm sendo amplamente investigados há algumas décadas para aplicações ambientais (GOLIMOWSKI e GOLOMOWSKA, 1996; ACTERBERG e VAN DEN BERG, 1993), sendo, ainda, uma área de interesse no desenvolvimento de processos oxidativos novos ou aperfeiçoados. Nesse método, as fontes usualmente empregadas na emissão da radiação ultravioleta utilizadas em aplicações analíticas são lâmpadas de arco de descarga de vapor de mercúrio de alta ou baixa pressão, nas quais a irradiação é proveniente do relaxamento dos átomos de Hg que foram excitados (e parcialmente ionizados) pela corrente elétrica forçada a passar pelo interior do bulbo de quartzo da lâmpada. O rico espectro fornecido pelas lâmpadas de vapor de Hg favorece a formação de espécies reativas em solução que, por meio de mecanismos radicalares, iniciam o processo de degradação parcial e/ou total da matéria orgânica dissolvida ao ponto de seus resíduos não mais interferirem na determinação total dos metais, sem que haja perdas de analito ou contaminação da amostra. As principais espécies reativas são mediadas via reação com o O_2

dissolvido para a formação dos intermediários radicalares, cuja importância no processo fotoquímico é relevante, uma vez que a formação dessas espécies é dependente da concentração de O_2 em solução. Dentre alguns exemplos, pode-se citar a presença de radicais superóxido ($O_2^{\bullet-}$), formados em soluções expostas a radiação ultravioleta, por meio da redução direta do oxigênio molecular presente em ácidos húmicos contendo grupamentos quinonas e semiquinonas em suas estruturas (cromóforos excitados), que rapidamente são desproporcionadas em H_2O_2 e O_2 (GOLIMOWSKI e GOLIMOWSKA, 1996). A formação do oxigênio singlete (1O_2), formada após a transferência de energia a partir desses grupos cromóforos (fotossensibilizadores) também são passíveis de ocorrência. Ao absorver radiação com comprimento de onda de 366 nm, os grupamentos reemitem a energia armazenada para as moléculas de oxigênio dissolvidas em solução. A energia transferida é suficiente para que ocorra a transição do estado triplete (fundamental) ao estado singlete excitado (GOLIMOWSKI e GOLIMOWSKA, 1996; HAAG e HOIGNÉ, 1986). O oxigênio singlete formado (1O_2) reage com moléculas de H_2O e compostos orgânicos para formação de intermediários altamente reativos, tais como peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e radicais hidroxilas ($OH^{\bullet}$), que reagem indiscriminadamente com a matéria orgânica presente, cuja formação também pode ser mediada pela adição direta de H_2O_2 como fonte alternativa de produção desses radicais (GOLIMOWSKI e GOLIMOWSKA, 1996).

A formação do ozônio (O_3) a partir do oxigênio molecular torna-se favorável em baixos comprimentos de onda, principalmente sob a linha de emissão de 185 nm (GOLIMOWSKI e GOLIMOWSKA, 1996). Em soluções aquosas, o ozônio presente se decompõe para a formação de radicais hidroxila. Para auxiliar na etapa de degradação da matéria orgânica, em conjunto com a importante participação do O_2 ,

também é comum o uso de oxidantes auxiliares, tais como KMnO_4 ou $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, que favorecem o processo global, reduzindo o tempo de pré-tratamento (GOLIMOWSKI e GOLIMOWSKA, 1996). A eficácia de sistemas que aproveitam o sinergismo entre radiação UV e oxidantes auxiliares é notável comparativamente à sua aplicação isolada (FRIMMEL, 1994; CAMPOS et al., 2001).

1.2. Fotocatálise Heterogênea

Com o intuito de acelerar os processos de decomposição da matéria orgânica em sinergia ao tratamento somente por radiação UV, também se pode recorrer ao procedimento de fotocatálise heterogênea. Os estudos de degradação fotoquímica de substratos orgânicos catalisada sobre semicondutores sólidos têm sido direcionados principalmente, mas não só, ao tratamento de efluentes industriais (NOGUEIRA e JARDIM, 1998). O processo é conduzido pela ativação de um semicondutor, ocasionada pela incidência de radiação eletromagnética, que não necessita apresentar comprimentos de onda tão curtos quanto na fotodegradação somente por irradiação UV. O semicondutor fotocatalítico é caracterizado por uma estrutura de bandas eletrônicas (em que os orbitais de menor energia são preenchidos por elétrons no estado fundamental) denominada banda de valência (VB), enquanto que os orbitais de maior energia (orbitais moleculares resultantes do primeiro estado de excitação) compõem a banda de condução (CB). A diferença de energia entre as bandas eletrônicas é conhecida como energia de *band gap*. Para que a ativação do semicondutor (transição eletrônica entre as bandas VB e CB) seja efetuada, a energia dos fótons incidentes sobre a superfície do fotocatalisador deve ser, no mínimo, igual ou maior que a energia que separa os dois níveis (*band gap*), valor característico ao tipo de semicondutor utilizado (HOFFMAN et al., 1995). Se a energia fornecida for suficiente para vencer a barreira energética existente entre os

níveis, ocorre a promoção de um elétron para a banda de condução (e^-_{CB}) com concomitante formação de uma lacuna positiva pela ausência do elétron excitado (h^+_{VB}) (Equação 1); a recombinação do par e^-/h^+ irá ocorrer em algum momento, como representado na Equação 2, caso as espécies formadas não sejam consumidas em outra reação (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

Considerando a separação de cargas efetiva entre os elétrons (e^-_{CB}) e as lacunas fotogeradas (h^+_{VB}) durante a etapa primária de ativação, os sítios ativos redutores e oxidantes formados catalisam as reações químicas via geração de radicais $OH^\bullet$, representada pelas Equações 3 e 4:

Apesar das divergências quanto ao esclarecimento do mecanismo de fotodegradação via fotocatalise heterogênea, cujos processos são dependentes de fatores relacionados à natureza do substrato, acredita-se que o mecanismo seja mediado pelas seguintes rotas: (i) reação direta com as lacunas geradas; (ii) reação indireta entre os radicais hidroxila ($OH^\bullet$) formados durante a decomposição de moléculas de H_2O e/ou íons OH^- em solução (Equações 3 e 4); (iii) reação entre intermediários formados durante a etapa de redução do oxigênio molecular, tais como ($HO_2^\bullet$, $O_2^{\bullet-}$) (NOGUEIRA e JARDIM, 1998). Embora o mecanismo direto pela fotolacuna seja o menos aceito, termodinamicamente, as reações estabelecidas na interface sólido/solução pelas h^+_{VB} serão aptas a promover oxidação se, porventura,

o potencial padrão de redução do substrato for menor (mais negativo) que o das fotolacunas. No caso do TiO_2 , $E^\circ = +3,1 \text{ V vs. EPH}$, (LEGRINI et al., 1993), valor suficiente para promover a oxidação da maioria dos compostos orgânicos conhecidos. O mesmo raciocínio é válido para os elétrons presentes na VB, que será capaz de reduzir espécies cujo potencial padrão seja superior ao potencial redox dos e^-_{CB} . A oxidação direta do substrato orgânico pela fotolacuna (Equação 5), assim como a fotodegradação auxiliada pelos radicais $\text{OH}^\bullet$ (Equação 6), ou, em menor escala, a sequência apresentada via radicais $\text{HO}_2^\bullet$, $\text{O}_2^{\bullet-}$ (Equações 7 a 10), são descritas abaixo (CAVICCHIOLI, 2002):

Uma das limitações inerentes ao procedimento de fotodegradação utilizando semicondutores sólidos em suspensão está na competição entre processos de transferência de carga na interfase e a recombinação do par $e^-_{\text{CB}}/h^+_{\text{VB}}$ (Equação 2), com consequente redução da eficiência fotocatalítica. Esse comportamento é associado ao retorno espontâneo do elétron disponível na banda de condução ao seu estado fundamental, com liberação simultânea de energia térmica. A disponibilidade de aceptores de elétrons, denominados *scavengers*, presentes na solução naturalmente (O_2) ou adicionados, como o peróxido de hidrogênio, minimizam a extensão de recombinação devido ao consumo de e^-_{CB} por parte

desses aceptores, sendo o O_2 considerado o principal *scavenger* de elétrons, daí sua importância intrínseca ao bom desempenho na aplicação fotocatalítica.

Na escolha do semicondutor, algumas características são relevantes para o melhor aproveitamento fotocatalítico, como o poder de oxidação obtido pelas fotolacunas, a faixa de cobertura proveitosa do espectro solar ou de outra fonte de radiação, além da estabilidade química e fotoquímica (ZIOLLI e JARDIM, 1998). Dentre os vários tipos de semicondutores disponíveis para aplicação fotocatalítica, o uso do TiO_2 tem se destacado por apresentar vantagens frente aos demais semicondutores, como baixo custo econômico, elevado potencial de oxidação, toxicidade desprezível, alta estabilidade a corrosão, fotocorrosão e variações bruscas de temperatura e pH (GALVEZ e RODRIGUEZ, 2003). Todavia, o TiO_2 aproveita somente radiação UV com λ inferior a 387 nm, ou seja, utiliza cerca de 5% da radiação solar incidente.

Semicondutores que apresentam boa cobertura na faixa do espectro visível, como o sulfeto de cádmio (CdS), tem baixo poder oxidante de suas lacunas. Apesar de possuir boa atividade fotocatalítica nessa região, apresentando absorvidade considerável em comprimentos de onda de até 510 nm, sua baixa estabilidade fotoquímica contribui para que ocorra a fotocorrosão do composto, havendo a liberação de íons Cd^{2+} e enxofre em solução (NOGUEIRA e JARDIM, 1998). A modificação do semicondutor visando a ampliação da banda de absorção para ativação sob luz visível tem sido efetuada com a incorporação de dopantes não metálicos como carbono, nitrogênio e enxofre à estrutura do TiO_2 (WOLD, 1993). Para os esforços direcionados à melhor separação de cargas e consequente minimização do processo de desativação por recombinação do par e^-_{CB}/h^+_{VB} , a dopagem de metais como ouro, paládio e prata à estrutura cristalina do

semicondutor também é explorada (WOLD, 1993). Atribui-se essa melhora ao rápido consumo dos elétrons promovidos à banda de condução pelo O_2 dissolvido, fator considerado como etapa limitante do processo fotocatalítico. As formas alotrópicas do TiO_2 são usualmente encontradas em três tipos de estruturas cristalográficas distintas: anatase e rutilo, que apresentam geometria tetragonal, e a forma brookite, com geometria ortorrômbica. Todas as formas encontram-se originalmente na natureza, sendo sintetizadas em laboratório apenas as formas anatase e rutilo. Apesar de não haver uma compreensão conclusiva quanto à maior atividade fotocatalítica observada na forma anatase comparada à forma rutilo, a primeira é mais empregada que a segunda, para aplicações fotocatalíticas. Porém, preferencialmente é utilizado o produto comercial denominado Degussa TiO_2 P25 (atualmente produzido pela Evonik, que adquiriu a Degussa), contendo mistura de 70 a 80% anatase e 20 a 30% rutilo, que apresenta atividade fotocatalítica elevada, em razão, também, da maior área superficial disponível, obtida em seu método de preparação.

Um aspecto importante na implementação de processo fotocatalítico é o modo de utilização do semicondutor, a saber, imobilizado na forma de filme fino aplicado sobre um suporte sólido ou na forma de uma suspensão aquosa. A aplicação do fotocatalisador na forma imobilizada só é efetiva quando se expõe filmes finos de solução a tratar sobre sua superfície, para viabilizar o acesso convectivo e difusional das moléculas orgânicas ao semicondutor ou às espécies reativas geradas em um período de tempo razoável. Já as suspensões atuam em todo o volume irradiado, aumentando a eficiência do processo mesmo sem convecção e para espessura maior da solução (até certo ponto, pois perdas por absorção e espalhamento da radiação aumentam com o caminho óptico). Tem-se,

por um lado, maior área irradiada e minimização da necessidade de transporte de massa à superfície do semicondutor, viabilizando um contato mais próximo, mas por outro, o fotocatalisador, se estiver sob forma coloidal, não pode ser facilmente removido e reciclado por filtração ou centrifugação.

Dependendo do estágio posterior, além do consumo do semicondutor, a presença da suspensão pode trazer inconvenientes não só no caso de tratamento de efluentes, mas, também, na digestão de amostras a serem analisadas por técnicas como espectroscopia atômica de emissão ou absorção em chama, ou inviabilizar a espectrofotometria de absorção da solução. A voltametria com eletrodo renovável de gota de mercúrio é compatível com a suspensão de TiO_2 , como demonstrado anteriormente em pesquisa do grupo, que culminou com o desenvolvimento de sistema automático em fluxo englobando a digestão fotocatalítica da amostra e a determinação por voltametria de redissolução anódica (CAVICCHIOLI e GUTZ, 2001). Pesquisas iniciais mostraram que o conceito tem potencial para ser implementado, também, em um sistema microfluídico, porém, nesse arranjo, recorre-se a imobilização do TiO_2 em um substrato condutor (p. ex., eletrodo de ouro). A aplicação de uma diferença de potencial permite remover os elétrons fotogerados durante irradiação para um circuito eletrônico externo. Tal procedimento, denominado fotoeletrocatalise, estabelece maior separação de cargas e, portanto, minimiza os processos de recombinação, permitindo, também, mensurar a eficiência fotocatalítica durante o processo (DANIEL e GUTZ, 2007; BACCARO e GUTZ, 2013).

1.3. Espectroscopia de Absorção Atômica e o desenvolvimento da GH-AAS

Resumidamente, a técnica de AAS é definida pela medida relativa da intensidade de radiação transmitida, e proveniente de uma fonte primária, após sua absorção por átomos gasosos, presentes no estado fundamental (KRUG et al., 2004). Os princípios fundamentais são semelhantes ao processo de ativação dos semicondutores fotocatalíticos, porém, diferentemente destes, que absorvem radiação com comprimento de onda suficiente para vencer a barreira energética (p. ex., $\text{TiO}_2 \leq 387 \text{ nm}$), a absorção de radiação eletromagnética ocorre em comprimento de onda específico, em que os elétrons presentes na camada de valência são excitados, resultando em sua transição eletrônica para um orbital de maior energia. A relação entre a população de átomos excitados e a quantidade de radiação absorvida, possui comportamento diretamente proporcional, quando ajustadas e obedecidas as implicações descritas pela Lei de Beer (KRUG et al., 2004).

Uma das condições a ser preenchida nas determinações por AAS é a aplicação de temperatura alta o suficiente para promover satisfatoriamente os processos de atomização do elemento sem causar indesejável ionização significativa. A primeira vertente da técnica denominada F-AAS (*Flame - Atomic Absorption Spectroscopy*) envolve a utilização de atomizadores aquecidos termicamente pela combustão de uma mistura gasosa (geralmente uma composição de ar/acetileno). A temperatura alcançada nesse sistema atinge uma faixa estabelecida entre 1800 e 2200 °C, sendo, atualmente, o tipo de chama mais utilizado. As características redutoras ou oxidantes da chama podem ser manipuladas ajustando a proporção entre oxidante (ar) e combustível (acetileno) na mistura gasosa, favorecendo os equilíbrios químicos envolvidos e melhorando a

eficiência de atomização, dependendo da característica da amostra. A técnica obteve maior amplitude de aplicações a partir da introdução de atomizadores com chama N_2O /acetileno proposta por Amos e Willis (AMOS e WILLIS, 1966).

Uma variação na técnica surgiu em 1959, quando Boris Le'Vov (LE'VOV, 1984) desenvolveu um sistema de atomização que faz uso de um tubo de grafite aquecido resistivamente por passagem de corrente pelos eletrodos conectados ao forno condutor, denominada ET-AAS (*Electrothermal - Atomic Absorption Spectroscopy*). Tal modalidade, quando operada segundo o conceito de STPF (*Stabilized Temperature Platform Furnace*), resulta em vantagens como o ambiente isotérmico no interior do forno e o baixo limite de detecção alcançado frente à F-AAS em função do maior tempo de residência do vapor atômico exposto à radiação da lâmpada. Além disso, essa técnica permite explorar novas possibilidades, como a introdução de amostras sólidas e suspensões para análise direta (NOMURA et al., 2008), vantajosa no que diz respeito à minimização e/ou eliminação da etapa de manipulação da amostra. Para a eliminação de interferentes presentes na matriz, normalmente utiliza-se modificadores químicos que alteram as propriedades físico-químicas do analito ou da própria matriz na etapa de pirólise, evitando, assim, possíveis riscos de contaminação.

Uma limitação inerente à técnica de F-AAS está associada à eficiência na etapa de introdução de amostra. Do volume total aspirado no dispositivo de nebulização (aproximadamente entre 1 e 2 mL por determinação), apenas 5 a 10% desse material é convertido em aerossol fino e conduzido à chama do atomizador. Além de ser baixo, o rendimento na etapa de nebulização é influenciado, também, pela presença de solutos em maior concentração e características físico-químicas da solução (tensão superficial e viscosidade da solução) (KRUG et al., 2004). Como

consequência, limites de detecção na faixa de mg.L^{-1} são alcançados para a maioria dos elementos suscetíveis à técnica, sendo sua aplicação restringida à determinação de espécies em concentrações mais baixas.

Para compensar as limitações apresentadas no sistema de nebulização, uma alternativa desenvolvida é a conversão quantitativa da espécie química de interesse em seu respectivo hidreto volátil, denominada CVG (*Chemical Vapor Generation*) (CAMPBELL, 1992). Trata-se de uma técnica atraente para a análise de espécies em nível traço, cuja formação ocorre pela reação entre um forte agente redutor, preferencialmente uma solução de NaBH_4 , que, após a mistura com uma solução ácida (usualmente HCl) na presença da amostra em um reator adequado, possibilita a efetiva separação do elemento de interesse de uma ampla diversidade de matrizes (p.ex., ambientais e biológicas), contornando os problemas relacionados às interferências provenientes de espécies concomitantes na amostra (CAMPBELL, 1992). A determinação de traços e ultra traços destes elementos é associada, principalmente, à espectrometria de absorção atômica (*HG-AAS - Hydride Generation – Atomic Absorption Spectrometry*), sendo de Holak (HOLAK, 1969) o trabalho pioneiro. Todavia, a geração de hidretos é compatível com outras técnicas espectrométricas de análise, como a espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), a espectrometria de massas com acoplamento de plasma como fonte de ionização (ICP-MS) e a possibilidade de hifenação com a técnica de ET-AAS (ANAWAR, 2012). A geração sonoquímica (GIL et al., 2006), fotoquímica (GUO et al., 2003) e eletroquímica de hidreto (LABORDA et al., 2007) também é descrita na literatura, porém, tem despertado menor interesse, assim como a combinação da geração de hidretos com a voltametria (MOLLER e SCHOLZ, 1995).

Dentre as vantagens relacionadas à técnica de HG-AAS, destaca-se sua superioridade como etapa de introdução de amostra comparada aos convencionais sistemas de nebulização pneumáticos em razão de: alta eficiência de conversão com rendimentos próximos a 100% (quando ajustados adequadamente os parâmetros relacionados à formação, transporte e atomização da espécie volátil); melhora na relação sinal/ruído e, portanto, obtenção de limites de detecção menores comparado ao sistema F-AAS; seletividade decorrente do número limitado de elementos suscetíveis à conversão ao seu respectivo hidreto, reduzindo consideravelmente a presença de interferentes presentes na matriz da amostra. Porém, dependendo do tipo de matriz avaliado, apresentam-se como desvantagens: problemas associados à formação competitiva de hidreto por mais de uma espécie suscetível à reação; fatores físicos associados quanto à densidade e viscosidade da solução (TAKASE et al., 2002); o estado de oxidação original do elemento alvo, pois a cinética de formação do hidreto de um mesmo elemento varia com o número de oxidação (p. ex., Sn^{6+} e Te^{6+} não formam hidretos), situação contornável para alguns casos, com uma etapa de pré-redução. Para que a conversão quantitativa de um elemento em seu respectivo hidreto ocorra, a prévia eliminação (ou redução significativa) da matéria orgânica presente pode, portanto, ser necessária.

Em suas primeiras aplicações, a CVG envolvia a adição de zinco metálico (Zn) em uma solução fortemente ácida na presença da amostra, sendo o hidreto volátil transportado posteriormente ao atomizador. Dessa forma, os limites de detecção dos sistemas de nebulização pneumáticos foram facilmente superados para os únicos elementos suscetíveis à técnica, arsênio, formando arsina, e antimônio, gerando estibina. Pouca abrangência e problemas relacionados à falta de

reprodutibilidade e à elevada absorção de fundo diminuíram o interesse pela técnica (TAKASE et al., 2002).

Os problemas pertinentes à utilização de zinco metálico foram parcialmente superados quando Braman e colaboradores utilizaram uma solução de borohidreto de sódio (NaBH_4) estabilizada em meio alcalino em substituição ao agente redutor inicialmente empregado na determinação de arsênio e antimônio (BRAMAN et al., 1972). Os produtos voláteis formados eram separados da matriz em uma simples unidade de difusão gasosa em fluxo. Nesta unidade, uma membrana hidrófoba permeável a gases possibilitava a separação líquido/gás, seguida de transporte ao atomizador de chama ar/acetileno com o auxílio de fluxo de gás carreador (p. ex., Ar ou N_2) para posterior detecção. A modificação no sistema resultou eficiente na conversão dos compostos voláteis, aumentando consideravelmente a sensibilidade da técnica, além da ampliação do número de espécies sujeitas à reação, como As, Bi, Cd, Ge, Hg, Pb, Se, Sn, Sb e Te (TAKASE et al., 2002). A formação de hidreto a partir de alguns metais nobres e de transição (p. ex., Fe, Au, Ag, Ni, Pt) também é possível, porém, apresenta eficiência de formação muito abaixo dos considerados elementos clássicos, além de limitações práticas em sua aplicação (D'ULIVO et al., 2011).

A técnica de geração de hidretos pode ser empregada por um sistema em fluxo (FI-HG-AAS), ou, tipicamente, por operação em batelada. Para a redução/eliminação de interferentes na etapa de reação de hidreto, a aplicação do sistema por injeção em fluxo apresenta melhor resposta devido a maior redução no tempo de residência da amostra, o que permite melhor discriminação entre reações secundárias indesejadas com cinética inferior a reação principal (KUMAR e RIYAZUDDIN, 2010). Vantagens como o menor consumo de reagente, o baixo efeito

de memória e maior sensibilidade também são alcançadas para esse sistema (TAKASE et al., 2002). Em suas primeiras aplicações, a atomização era efetuada por uma chama convencional de ar/acetileno, mas, problemas relacionados a interferências provenientes por esse sistema de atomização dificultavam a análise, inviabilizando a aceitação da técnica. Na determinação de arsênio, a forte absorção de radiações de comprimento de onda inferiores a 200 nm pela chama comprometia severamente a análise, já que as principais linhas espectrais do arsênio (193,7 e 197,2 nm) encontram-se nessa região (TAKASE et al., 2002). Uma alternativa proposta e atualmente consolidada nas diversas aplicações envolvendo a técnica de CVG consiste na substituição do sistema de atomização convencional por atomizador de tubo de quartzo aquecido externamente (QTA - *Quartz Tube Atomizer*), desenvolvidos por Chu (CHU et al., 1972). Com o novo sistema, o aquecimento poderia ser realizado pela própria chama ar/acetileno ou por uma câmara ou forno tubular compreendendo um resistor elétrico com isolamento térmico externo, cujo aquecimento é controlado pela corrente elétrica aplicada (CHU et al., 1972). Essa configuração desperta maior interesse por trazer vantagens como: (i) o estabelecimento de uma atmosfera praticamente isotérmica em função do aquecimento mais homogêneo no interior do tubo, ao contrário da formação de elevados gradientes de temperatura, decorrente da exposição a diferentes regiões da chama, o que provoca acentuados problemas de reprodutibilidade; (ii) facilidade no controle da temperatura na etapa de atomização, permitindo ajustar a condição mais adequada de acordo com o tipo de elemento analisado (TAKASE et al., 2002). Os atomizadores de quartzo atuais, confeccionados com geometria em formato “T” como ilustrado na Figura 1, usualmente possuem em suas extremidades janelas de quartzo transparentes à radiação ultravioleta. O “braço” central do atomizador é

conectado ao compartimento de reação para a chegada da espécie volátil, sendo as duas extensões remanescentes utilizadas na eliminação de resíduos durante a etapa de purga do sistema.

Figura 1: Esquema de um atomizador de tubo de quartzo (QTA) utilizado na técnica de geração de hidreto. (A): Janelas de quartzo; (B): Suporte metálico para adaptação da janela de quartzo ao atomizador; (C): Tubo de acesso central, entrada de hidreto; tubo nas extremidades, purga dos gases.

1.4. Mecanismo de formação de hidretos voláteis

O interesse na investigação de aspectos pertinentes aos mecanismos envolvidos na etapa de geração dos elementos formadores de hidreto é praticamente irrisório, sendo majoritária a quantidade de trabalhos direcionados somente ao desenvolvimento de métodos analíticos e de aplicação. A primeira proposta atribuída ao esclarecimento mecanístico na formação do hidreto data de 1979, quando Robins e Caruso (ROBINS e CARUSO, 1979) sugeriram a hipótese de que a reação em questão seja mediada pela formação de hidrogênio radicalar ($H^\bullet$) gerado pela hidrólise ácida do $NaBH_4$ segundo as Equações 11 e 12:

em que “m” representa o estado de oxidação do elemento e “n” representa o número de coordenação do hidreto. Atribuíram ao “hidrogênio atômico” (ou nascente) o principal papel na redução da espécie elementar ao seu respectivo hidreto. Por muito tempo, acreditou-se na hipótese descrita nas equações acima, conhecida como o mecanismo de reação do “hidrogênio nascente”, como explicação plausível para a compreensão do processo envolvido na transferência de hidrogênio ao elemento-alvo. Porém, considerações termodinâmicas indicam a impossibilidade de redução de prótons (H^+) a hidrogênio atômico ($H^\bullet$) na presença do íon BH_4^- ou zinco, pela avaliação do potencial padrão de redução de cada par redox (LABORDA et al., 2002). Tal evidência, que somada aos estudos utilizando borohidreto deuterado ($NaBD_4$) na etapa de formação de hidreto, comprovando a formação de espécies intermediárias (p. ex., H_2 molecular e hidroboranos) durante sua hidrólise, refutaram definitivamente a premissa inicial da formação do hidrogênio nascente (D’ULIVO et al., 2005).

Em trabalho de revisão publicado por D’Ulivo e colaboradores, o mecanismo de formação de hidreto atualmente aceito é atribuído a três importantes processos simultâneos: (i) a decomposição do reagente redutor ($NaBH_4$) efetuada pela hidrólise catalisada em meio ácido; (ii) a reação de transferência de hidrogênio do agente redutor ao substrato de interesse para posterior formação do hidreto; (iii) a reação da espécie redutora com elementos interferentes na matriz, interagindo aleatoriamente aos processos envolvidos nos itens (i) e (ii) (D’ULIVO et al., 2011). A Equação 13 resume a reação geral de decomposição da molécula de $NaBH_4$ em meio aquoso, para uma condição livre da presença de interferentes que possam competir com as moléculas de H_2O na etapa de hidrólise prévia a formação do hidreto (D’ULIVO et al., 2011):

Considerando a fórmula geral para os complexos de boro definida por X-BH_3^n , onde “X” representa o grupo ligante doador (i. e., H^- , CN^- , NH_3) e “n” representa a carga da molécula (valor definido pela natureza do grupo “X” ligante), a cinética de decomposição é fortemente influenciada por fatores relacionados à natureza do grupo ligante “X” e pelas alterações nas condições de reação como pH e temperatura (D’ULIVO et al., 2011). Estabelecidos os aspectos fundamentais vigentes na hidrólise de NaBH_4 e eliminando questões relacionadas à formação de $\text{H}^\bullet$, a geração do hidreto é mediada pela transferência direta dos átomos de hidrogênio da espécie redutora ao átomo de interesse. Essa teoria é sustentada por evidências experimentais empregando-se compostos de boro marcados por deutério, ou pela utilização de NaBH_4 na presença de D_3O^+ ou D_2O , comprovando a formação de hidretos (i. e., arsênio, antimônio e bismuto) pelo mecanismo proposto, com confirmação por meio da técnica de CG-MS (D’ULIVO et al., 2005). Além dos parâmetros já mencionados, o tamanho e a estrutura da molécula que contém o elemento formador de hidreto, bem como a forte ligação entre o átomo central e os ligantes também implicam na dificuldade de ataque do próton à espécie de interesse. Isso pode explicar a baixa eficiência (e até inabilidade, para alguns casos) do NaBH_4 em reduzir espécies que apresentam estado de oxidação mais elevado, como Se^{6+} e Te^{6+} (D’ULIVO et al., 2011). A quantidade de átomos de oxigênio na estrutura da molécula também pode ser considerado como fator inibidor da reação, dificultando o ataque do hidreto ao átomo central, em razão da conhecida capacidade do NaBH_4 de reduzir, por exemplo, o ácido nitroso (HNO_2) e o ácido sulfuroso (H_2SO_3) ao íon amônio e H_2S , respectivamente, mas sendo inativo para a redução do íon nitrato e sulfato (D’ULIVO et al., 2011). A competição de espécies

interferentes presentes durante a etapa de hidrólise pode resultar na alteração do curso da reação, levando a formação de novos intermediários, com consequente variação cinética do processo. A definição de tais processos permite uma maior compreensão dos parâmetros intrínsecos ao mecanismo de formação dos hidretos voláteis, como a influência da concentração da espécie redutora.

Portanto, visando investigar a viabilidade do tratamento fotocatalítico na etapa de abertura de amostras para técnicas espectroscópicas (absorção e emissão atômica) sem recorrer à imobilização do fotocatalisador, planejou-se, na pesquisa que originou esta dissertação, contornar o problema da presença de partículas provenientes do semiconductor recorrendo à separação líquido-gás após a geração de hidretos voláteis, usualmente adotada para elementos como As, Se, Bi, Sn, entre outros. Focalizou-se a análise de arsênio, por ser a espécie mais tóxica entre os elementos que podem ser separados na forma de hidretos voláteis. Investigou-se a efetividade na degradação de espécies orgânicas de arsênio, particularmente a molécula de arsenobetaína (encontrada em grande quantidade em fontes de alimentos de origem marinha) que, apesar de apresentar toxicidade desprezível, possui elevada característica refratária aos tratamentos convencionais de digestão de amostra (i. e., oxidantes + forno de micro-ondas) sendo, portanto, escolhida como molécula modelo investigação da viabilidade de quantificação total de arsênio mediante processo de fotocatalise heterogênea como etapa de abertura de amostra.

2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

2.1. Soluções e reagentes

Todas as soluções foram preparadas utilizando água destilada pelo sistema de purificação por osmose reversa Quimis[®] e desionizada (resistividade > 18M Ω .cm) pelo sistema de purificação Nanopure[®] (Barnstead). Os reagentes fornecidos e utilizados na preparação das soluções possuem grau analítico. Para a preparação das suspensões para os estudos de fotocatalise, fez-se o uso do semicondutor fotocatalítico TiO₂ denominado Degussa - Evonik P25 da marca Degussa (atual Evonik), constituído de 70% anatase e 30% rutilo. As soluções de Cd(II) e EDTA foram preparadas por diluição de solução estoque Cd²⁺ 10 mg.L⁻¹ (Sigma-Aldrich) e dissolução do sal dissódico de EDTA, respectivamente. Soluções de As(III) e As(V) 10 mg.L⁻¹ foram obtidos por diluição a partir de soluções estoque 1000 mg.L⁻¹ em arsênio (Merck). Para a aplicação do sistema-modelo, foi preparada uma solução de arsenobetaina (Asb) obtida através do CRM (Certified Reference Material) BCR 626, cuja concentração em massa de Asb é de 1031,6 mg/kg. Soluções concentradas de ácido clorídrico (37%, m/v), ácido nítrico (65%, m/v), e ácido acético glacial (Merck) foram utilizadas no preparo de soluções diluídas. A solução de NaBH₄, utilizada para o sistema de geração de hidreto, foi preparada pela dissolução de cápsulas de aproximadamente 1 g, (Sigma-Aldrich), estabilizada em NaOH 0,1 mol.L⁻¹, com preparo realizado momentos antes do início do experimento.

2.2. Instrumentação

2.2.1. Voltametria

Os estudos iniciais direcionados à voltametria foram realizados em um analisador voltamétrico Computrace (Metrohm), com controle efetuado via software NOVA 1.10 Autolab instalado em um notebook Dell, com processador Intel Core 2 Duo Dual T2230 de 1,6 GHz utilizado também para o tratamento de dados. Na composição da célula eletroquímica, utilizou-se um eletrodo de trabalho comercial de mercúrio, com função de gotejamento em modo HDME (*Hanging Drop Mercury Electrode*). No controle do potencial da célula, empregou-se um eletrodo de Ag/AgCl_(sat) como referência e um eletrodo de platina como auxiliar, todos da marca Metrohm[®].

2.2.2. Sistema de Geração de Hidreto (HG-AAS)

Os experimentos de absorção atômica foram realizados com um espectrômetro de absorção em chama modelo AAS Vario 6 (Analytik Jena) interfaceado com microcomputador Pentium Intel[®] e controlado por *software* próprio WinAAS. Uma lâmpada de cátodo oco para análise de arsênio da Analytik Jena[®] com linha de emissão de maior intensidade definida no comprimento de onda de 193,7 nm foi utilizada como fonte de radiação primária.

Para a aplicação da técnica de hidretos voláteis, foi utilizado um sistema comercial de geração de hidretos (Analytik Jena AG) projetado para acoplar-se ao equipamento de absorção em chama. O sistema possui eletrônica necessária para permitir o controle de parâmetros analíticos via microcomputador, tais como temperatura de atomização, vazão do fluxo do gás de arraste e vazão do fluxo de NaBH₄. O esquema apresentado na Figura 2 ilustra dois reservatórios (itens “b” e

“c”) para armazenamento das soluções, que, após acionamento da bomba peristáltica, permite a mistura dos reagentes para formação do hidreto. A reação ocorre no recipiente de Teflon, (item “c”), cujo reservatório é acoplado ao equipamento por um sistema de trava que permite sua vedação eficiente, evitando, assim, a perda de material volátil. Uma alíquota da solução da amostra é adicionada na presença de um volume definido de solução fortemente ácida (p. ex., HCl) e após bombeamento da solução de NaBH_4 armazenada no reservatório plástico (item “b”), dá-se início a reação pretendida. Um tubo de silicone de 40 cm de comprimento e diâmetro interno de 35 mm estabelece a conexão com o “QTA”, permitindo o transporte do hidreto formado no frasco de Teflon ao atomizador por meio de uma etapa de purga de vazão determinada por um fluxo carreador de argônio.

Figura 2: Representação esquemática do sistema de geração de hidreto acoplado ao espectrômetro de absorção atômica. (A): Equipamento de absorção atômica; (B): Recipiente de plástico para armazenamento da solução de NaBH_4 ; (C): Recipiente de Teflon para adição da amostra em meio ácido; (D): Forno tubular de aquecimento elétrico resistivo; (E): Atomizador de tubo de quartzo (QTA); (F): Exaustor.

O sistema de atomização utilizado na técnica de HG-AAS consiste em um conjunto composto por um forno tubular com aquecimento elétrico resistivo projetado para adaptação da cela de tubo de quartzo, atingindo temperatura máxima de 1000 °C. Janelas de quartzo com diâmetro aproximado de 1,80 cm, inseridas em um suporte metálico, foram fixadas, com o auxílio de garras metálicas, pela pressão exercida entre o suporte e as extremidades do tubo. Além da elevada transparência característica do material (quartzo), que permite a passagem do feixe emitido pela lâmpada de arsênio e, portanto, elimina grande parte da radiação espúria decorrente do aquecimento em altas temperaturas, o dispositivo favorece o isolamento do ambiente e consequente aprisionamento da nuvem atômica formada em um volume definido, resultando em melhora significativa na relação sinal/ruído. Os parâmetros analíticos definidos e empregados nas análises subsequentes são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Definição dos parâmetros aplicados na determinação de arsênio pela técnica de geração de hidreto.

Parâmetros Instrumentais – HG-AAS	
Corrente da lâmpada (mA)	4,0
Largura da fenda (nm)	0,8
Vazão do gás carreador (mL.min ⁻¹)	6
Comprimento de onda (nm)	197,4
Temperatura de atomização (°C)	980,0
Concentração HCl (mol.L ⁻¹)	3,0
Concentração NaBH ₄ (% m/v)	1,0
Concentração NaOH (mol.L ⁻¹)	0,1
Tempo de integração (s)	30,0
Volume de amostra (mL)	0,1

2.2.3. Espectrometria de massas com fonte de ionização por electrospray (ESI-MS)

Para comprovar a degradação da Asb e possivelmente avaliar uma eventual formação de subprodutos de decomposição após tratamento fotocatalítico, foi utilizado um espectrômetro de massas 6430 Triple Quad LC/MS (Agilent Technologies), acoplado a um equipamento de eletroforese capilar 7100 Capillary Electrophoresis com sistema de detecção espectrofotométrica. O separador de massas é composto por um hexapolo central instalado na câmara de colisão entre dois quadrupolos. Assim, é possível efetuar registros de MS/MS, ou seja, selecionar e fragmentar a molécula de interesse, avaliando seus subprodutos resultantes, com a produção de íons das espécies estabelecida pela técnica de ionização por electrospray (ESI-MS). A aquisição de dados é obtida por um microcomputador Hp com processador Pentium i5 de 2,67 GHz, necessário para a instalação do software MassHunter Workstation LC/QQQ, v. B.06.00, que estabelece a interface com o equipamento.

A introdução da amostra foi realizada pela injeção de uma alíquota da solução através do equipamento de eletroforese capilar em modo de *flush*. Nesse procedimento, um *plug* da amostra é inserido no capilar, com posterior injeção contínua de água para impulsionar a alíquota de solução hidrodinamicamente até a fonte de ionização e, portanto, sem a necessidade de efetuar uma corrida eletroforética (separação dos compostos presentes na matriz pela aplicação de uma diferença de potencial entre as extremidades do capilar). Para diminuir a tensão superficial da água e facilitar a produção do aerossol, uma solução contendo 50% v/v de metanol/água foi injetada em confluência ao capilar do sistema de eletroforese (ângulo aproximado de $\theta = 45^\circ$). Para isso, foi utilizada uma sonda, cuja

saída posicionada perpendicularmente à entrada do espectrômetro de massas, expelle o aerossol formado (auxiliado pelo um fluxo do gás de nebulização). A injeção contínua da solução por infusão direta em um capilar com diâmetro interno de 75 μm e comprimento total de 55 cm foi efetuada por uma seringa com volume de 1 mL que, acoplada a uma bomba de vazão controlada Pump 11 Elite da Harvard Apparatus[®], permite introduzir, com precisão satisfatória, uma vazão controlada de 6 $\mu\text{L}/\text{min}$.

2.3. Construção e configuração do reator fotocatalítico para irradiação em regime tubular e em fase estacionária

Na confecção do reator para eliminação de poluentes orgânicos especialmente em meio aquoso, o sistema é inspirado no trabalho pioneiro de Cavicchioli e Gutz de construção de um protótipo de digestor fotocatalítico integrado a um sistema de fluxo mono-segmento (MFSA) para o preparo de amostras, seguido de determinação voltamétrica (CAVICCHIOLI e GUTZ, 2001). Um tubo de PVC com dimensões aproximadas de 15 cm de diâmetro interno e 45 cm de comprimento, mostrado na Figura 3, foi utilizado como revestimento externo do reator, cuja superfície, pintada na cor preta, tem por finalidade efetuar o bloqueio da passagem de radiação da lâmpada interna para o ambiente. Na seção interna do tubo foi instalada uma lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão da Osram[®] com potência estimada de 400 W, empregada usualmente em iluminação pública. Para o aproveitamento da radiação UV, além de melhor adequação da lâmpada à geometria do reator, optou-se pela remoção do bulbo externo de vidro uma broca diamantada. O bulbo de vidro removido filtra a radiação UV com comprimento de onda menor que 350 nm, enquanto a camada de material fosforescente tem por finalidade, absorver radiação UV e reemitir-la na região do espectro visível.

Figura 3: (A): Esquema representativo do reator fotocatalítico e (B) sua secção interna. (1): Revestimento externo; (2): Sistema de refrigeração; (3): Entrada da bobina para passagem da amostra; (4): Saída da bobina; (5): Refletor de alumínio; (6): Lâmpada de vapor de Hg; (7): Fonte de alimentação da lâmpada; (8): Controle de rotação da ventoinha para termostatização; (9): Sensor de temperatura; (10): Fonte de alimentação.

A manipulação da amostra submetida ao tratamento no reator fotocatalítico foi avaliada para dois tipos de configurações: irradiação em reator tubular e irradiação em cubetas (batelada). A comparação visou estabelecer diretrizes quanto à facilidade no procedimento de inserção da amostra e eficiência fotocatalítica, além de rapidez e facilidade no processo de amostragem que, em sinergia, oferecem uma condição mais satisfatória para a etapa de pré-tratamento.

O reator tubular compreende uma bobina (serpentina) de tubo de PTFE com diâmetro interno de 1 mm e comprimento total de aproximadamente 360 cm, posicionada ao redor da lâmpada de vapor de mercúrio. A solução com TiO_2 em suspensão é impulsionada para o interior do reator por uma bomba peristáltica Ismatec, permanecendo estacionária durante o período de irradiação. Visando o melhor aproveitamento da radiação incidente, a bobina de PTFE foi parcialmente envolta por uma chapa de alumínio polido, dobrada com geometria tubular aberta

para que parte da radiação incidente seja refletida novamente em direção a serpentina.

O segundo tipo de configuração avaliado decorreu do tratamento fotocatalítico em procedimento por batelada, com o uso de cubetas de quartzo em substituição à bobina de PTFE. Há, também, sistemas comerciais disponíveis no mercado, projetados para essa finalidade (tratamento de amostras) e configurados para aplicação em regime de fase estacionária, porém, utilizando tubos de ensaio de quartzo ao invés das cubetas (de menor custo). Na confecção dos suportes metálicos para acomodação dos recipientes de quartzo, chapas de alumínio foram cortadas pelo auxílio de uma máquina de fresar CNC Router - SHG0609 disponível no laboratório, obtendo-se, respectivamente, duas peças de geometria circular de 12 cm de diâmetro. Cada suporte foi submetido à remoção de um disco interno de 5 cm, a fim de permitir o posicionamento adequado em torno da lâmpada, como ilustrado na Figura 4. No suporte superior foram efetuados cortes em forma de quadrado com 1,5 cm de lado para dar passagem às cubetas de quartzo.

Figura 4: Representação esquemática demonstrando as configurações utilizadas na aplicação fotocatalítica. (A): Irradiação utilizando cubetas de quartzo (sistema em batelada); (B): Irradiação em reator tubular (serpentina de teflon).

Para evitar que a alta dissipação de calor pela lâmpada levasse as soluções à ebulição, houve a necessidade de instalação de uma ventoinha, do tipo usado em

gabinets de computador, na parte superior do reator. O acionamento é controlado eletronicamente por um dispositivo de monitoramento de temperatura. O sensor fixado próximo a lâmpada de vapor de Hg, mostrado na Figura 5, possibilita a medição da temperatura do ar no reator, valor este que não corresponde à temperatura real das soluções nas cubetas. Quando o valor programado no controlador é atingido, a ventoinha é acionada no modo de exaustão, conduzindo a massa de ar quente gerada para o ambiente externo. Seu desligamento é efetuado após o restabelecimento de temperatura inferior ao valor selecionado, ou seja, há ciclos de liga/desliga durante todo período de funcionamento do reator. Uma fenda ajustável confeccionada, na parte inferior do fotodigestor, auxilia na renovação de ar em seu interior, o que favorece o controle da temperatura com variações $\pm 1^{\circ}\text{C}$ ao redor do valor pré-programado.

Na adaptação da ventoinha, duas peças de acrílico com dimensões aproximadas de 20 x 20 cm foram cortadas com uma máquina a laser Gravograph Ls1000 disponível no laboratório. Um corte circular de 15,5 cm de diâmetro foi efetuado no centro de uma peça, com respectivo corte de 12,5 cm em outra. A sobreposição das duas peças fixadas em suas extremidades por quatro parafusos de 3 mm foi efetuada para adaptá-la a geometria tubular do reator, servindo como base para a instalação do sistema de ventilação, parafusada sobre as duas placas e representada na Figura 5:

Figura 5: Esquema do reator fotocatalítico ilustrando (A) confecção do suporte de acrílico para adaptação do sistema de refrigeração e (B) esquema geral do reator utilizado no desenvolvimento do trabalho, configurado para o tratamento de amostra utilizando cubetas de quartzo.

2.3.1. Procedimento de amostragem para a configuração por irradiação em regime tubular e em fase estacionária

No protótipo de reator tubular configurado para alimentação em fluxo e irradiação estacionária, a porção de amostra que preenche a tubulação de entrada e saída do reator (bobina de PTFE) encontra-se no ambiente externo, sem contato com a radiação UV incidente. Para evitar o recolhimento do volume de solução não exposto a irradiação, o que poderia caracterizar uma condição de baixa eficiência fotocatalítica, adotou-se como procedimento amostrar apenas o volume de solução proveniente da bobina exposta diretamente a radiação da lâmpada. Determinaram-

se os seguintes volumes aproximados do circuito fluídico: tubulação de entrada, 1 mL, bobina de PTFE foto-irradiada, 3 mL, tubulação de saída, 1 mL. Após cada tratamento, um volume de 1,5 mL era inicialmente descartado, a fim de garantir a remoção da fração indesejada, recolhendo-se, em seguida, 1 mL de amostra tratada suficiente para até 9 determinações analíticas posteriores. O volume remanescente era então expelido do reator pelo acionamento da bomba, com consecutiva lavagem do percurso com água deionizada, deixando-o preparado para nova fotodigestão.

Na aplicação do tratamento com a segunda configuração, ou seja, com amostra e fotocatalisador confinado numa cubeta em regime estacionário, toda a solução irradiada mostrou-se aproveitável, eliminando o inconveniente do fracionamento do volume irradiado da amostra, requerido no primeiro sistema. Outra vantagem da digestão fotocatalítica de 2 mL de solução diretamente nas cubetas de quartzo é a minimização de resíduos produzidos, com diminuição notória no consumo de reagentes, sendo, portanto, adotado para a maioria dos estudos posteriores. Após o tratamento, o recipiente de quartzo era removido do reator e a solução com TiO_2 em suspensão, usada diretamente na injeção de alíquotas de 100 μL no sistema de geração de hidreto, em conjunto com adição de 400 μL de solução ácida (HCl), totalizando um volume total de 500 μL para todos os experimentos.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Avaliação da eficiência fotocatalítica na determinação de Cd^{2+} por voltametria

Primeiramente, avaliou-se a eficiência do reator fotocatalítico utilizando como técnica de análise a voltametria de pulso diferencial (VPD), com eletrodo de gota pendente de Hg, a fim de monitorar a recuperação do sinal de corrente da espécie Cd^{2+} , após mistura utilizando como agente de quelação o ácido etilenodiamino tetraacético (EDTA). A célula eletroquímica é composta por um conjunto de três eletrodos comerciais, imersos em 10 mL de uma solução padrão de Cd^{2+} 1×10^{-4} mol.L⁻¹ preparada em meio de eletrólito tampão Ac^-/HAc 0,1 mol.L⁻¹ (pH=4,7), obtendo-se o voltamograma ilustrado na Figura 6. Em razão da elevada concentração da amostra-modelo presente na célula eletroquímica, o valor do sinal de corrente estimado em $2,5 \times 10^{-6}$ A foi obtido sem a necessidade de realizar uma etapa prévia de concentração.

Figura 6: Voltamograma de pulso diferencial mostrando a supressão de sinal para Cd^{2+} após adição de EDTA. (A): Solução controle de Cd^{2+} 1×10^{-4} mol.L⁻¹; (B): Solução de Cd^{2+} 1×10^{-4} mol.L⁻¹ após adição de EDTA 1×10^{-4} mol.L⁻¹; (C): Adição de EDTA 2×10^{-4} mol.L⁻¹. Eletrólito suporte: tampão acetato 0,1 mol.L⁻¹ - pH=4,7; $E_d = -0,7$ V (vs. Ag/AgCl) sem etapa de pré-concentração; $E_i = -0,7$ V; $E_f = -0,4$ V.

O sistema-modelo Cd(II)-EDTA para simulação da matéria orgânica presente em amostras reais foi selecionado por já ter sido empregado em trabalho anterior envolvendo a fotodegradação (CAVICHOLI e GUTZ, 2001). Isto se deve ao conjunto de características adequadas ao propósito em questão tais como: a elevada estabilidade do quelato ($K_{MY}=2,9 \times 10^{16}$), permitindo simular de forma eficaz os efeitos complexantes da matéria orgânica em razão dos grupamentos amínicos e carboxílicos presentes na estrutura do substrato orgânico (tal como em aminoácidos e ácidos húmicos); completa supressão de onda voltamétrica para a redução de Cd^{2+} na presença de EDTA em excesso, sendo que o íon metálico hidratado (ou na forma de complexos lábeis de menor estabilidade) é reduzido de forma reversível ao amálgama, com $E_{1/2}$ estimado em $E = -0,6 \text{ V vs Ag/AgCl}$ (cujo deslocamento, para valores mais negativos, é associado a complexos progressivamente mais fortes). Na aquisição dos registros de uma solução controle de $Cd^{2+} 1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ (curva A) com varredura de potencial no sentido positivo iniciada em $E = -0,7 \text{ V vs Ag/AgCl}$, após registro do branco, obteve-se o perfil de onda referente à oxidação do amálgama Cd(Hg) acumulado no eletrodo enquanto a varredura se dava em potencial mais negativo, favorecendo a redução.

O mascaramento do sinal (simulado pelo efeito de orgânicos presente na amostra) é observado pela adição, à célula eletroquímica, de incrementos de 200 μL de solução estoque de EDTA $1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, estabelecendo concentração final para o ligante de 1×10^{-4} e $2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Após adição da primeira alíquota, é visível a supressão do sinal resultante à formação do quelato Cd(II)-EDTA, responsável por inibir o caráter eletroativo do íon Cd^{2+} . O sinal de corrente, estimado em $2,5 \times 10^{-6} \text{ A}$, apresentou redução aproximada de 12,5 vezes comparada ao sinal inicial, obtendo-se registro de corrente de pico de $2 \times 10^{-7} \text{ A}$ (curva B da Figura 6). Adicionando nova

alíquota de 200 μL de solução EDTA $1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, (cuja concentração final é de $2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$), observa-se maior intensidade da supressão de onda, sinal de corrente de aproximadamente $4,4 \times 10^{-8} \text{ A}$.

Para reverter a inibição do caráter eletroativo do íon Cd^{2+} na região de potencial explorada, causada pela formação do quelato, e restabelecer o sinal original, uma solução de Cd^{2+} $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ e EDTA $2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, preparada em meio de suspensão de TiO_2 0,1% m/v e tampão Ac^-/HAc 0,1 mol.L^{-1} (pH=4,7), foi submetida ao protótipo de reator configurado para o uso da bobina de Teflon. A Figura 7 ilustra o voltamograma obtido após tratamento fotocatalítico por 25 minutos de irradiação, com temperatura do ar que circula pelo reator ajustada em aproximadamente 40 °C. Experimentos anteriores demonstraram inconveniência de operar em temperatura superior a 40 °C, devido à formação de bolhas (decorrente da diminuição da solubilidade dos gases dissolvidos em solução), o que dificultou o fracionamento da alíquota mais exposta à radiação. A evaporação parcial do solvente foi outro problema apresentado para essa condição, o que poderia culminar em uma possível concentração do substrato e caracterizar uma avaliação inexata da eficiência fotocatalítica.

Figura 7: Voltamograma de pulso diferencial após tratamento fotocatalítico de Cd(II)-EDTA. Solução de Cd^{2+} $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, EDTA $2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ e suspensão de TiO_2 0,1 % m/v. (A): Sem etapa de irradiação UV e (B): Após 25 minutos de irradiação UV. (C): Solução controle de Cd^{2+} $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; $E_d = -0,6 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl) sem etapa de pré-concentração; $E_i = -0,7 \text{ V}$; $E_f = -0,4 \text{ V}$; temperatura interna do reator: 40°C . Todas as soluções foram preparadas em tampão Ac^-/HAc $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{pH}=4,7$.

Efetuada o tratamento, uma alíquota da amostra retirada do fotodigestor foi transferida para uma célula eletroquímica de pequeno volume, o que permitiu viabilizar o contato entre a solução e os eletrodos a partir de 3 mL (já que, inicialmente, desejava-se efetuar a determinação sem diluição). O restabelecimento da onda voltamétrica concernente à fotodegradação do modelo Cd(II)-EDTA deu-se com eficiência razoável para o tratamento empregado. O cálculo da carga total Q (Coulombs) transferida no processo eletroquímico e obtida pela integração da curva corrente/potencial estabelece um comparativo do valor percentual recuperado pelo tratamento. Quer pela altura dos picos, quer pela integração da área sob as curvas (mais precisa e proporcional à carga transferida) da Figura 7, obtém-se recuperação estimada em aproximadamente 80% para a solução de Cd(II)-EDTA 1:2 na presença de TiO_2 irradiada por 25 minutos (curva B), comparada ao sinal original sem tratamento fotocatalítico (curva C), cujo valor calculado desconsidera eventuais

processos de adsorção. O percentual não recuperado, pode estar relacionado a fatores como a adsorção de EDTA sobre o semicondutor, ou até do próprio tampão acetato na superfície do TiO_2 , que, somado à sua competição com o substrato pela fotolacuna e/ou radicais formados durante o tratamento, diminui a probabilidade de fotodegradação da molécula-alvo, em consequência do excesso de orgânicos presentes na amostra (CAVICHOLI e GUTZ, 2002).

Considerando uma primeira avaliação, a recuperação alcançada na fotodegradação do modelo Cd(II) -EDTA mostrou-se promissor, porém ainda distante da proposta estabelecida de redução e/ou eliminação da matéria orgânica em um curto período de tempo. Sendo assim, a definição das variáveis intrínsecas ao bom desempenho na etapa fotocatalítica (p. ex., concentração de TiO_2 em suspensão; concentração do substrato; temperatura de reação; pH da solução e geometria do reator) devem ser melhor investigadas, afim de estabelecer o sinergismo das condições favoráveis para a eficiente degradação do sistema-modelo. Portanto, como primeira mudança (refletida na alteração da configuração do reator fotocatalítico), efetuou-se a remoção do suporte confeccionado para fixação da serpentina de Teflon, substituída, agora, por uma simples estrutura metálica construída para a acomodação de um arranjo de cubetas de quartzo. Esse novo arranjo elimina a necessidade da bomba peristáltica, uma vez que o tratamento agora é efetuado em sistema por batelada, obtendo-se maior facilidade na manipulação da amostra. Outra vantagem apresentada está na possibilidade para o tratamento simultâneo de até quatro amostras, com redução satisfatória na frequência analítica. Além disso, a elevada transparência do quartzo para comprimentos de onda do espectro ultravioleta, comparada ao Teflon, permite maior absorção dos fótons pela amostra, podendo resultar em possível melhora no

tratamento fotocatalítico. Porém, a baixa homogeneização apresentada nessa configuração, bem como a irradiação de camadas mais espessas de solução pode ser prejudicial, pois ocorre maior dispersão parcial da radiação incidente (comparada ao fino filme obtido em procedimentos por fluxo, que fazem uso de tubos de pequeno diâmetro interno), dificultando o acesso ao seio da solução. Outros fatores, como o elevado custo do material somado a sua fragilidade e baixa flexibilidade quanto à escolha da geometria utilizada, apresentam-se como desvantagens para esse sistema.

Todavia, vale salientar que essa alteração não mostrou ser proveitosa quanto à eficiência fotocatalítica, porém sendo mantida somente, em razão das vantagens mencionadas em termos de manipulação da amostra frente ao arranjo anterior. O voltamograma para o tratamento de uma solução Cd(II)-EDTA $1,2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ em meio de suspensão de TiO_2 0,1% m/v e na ausência de tampão Ac^-/HAc (pH=4,7), está ilustrado na Figura 8. A temperatura interna do sistema foi reajustada para 28 °C durante exposição à radiação UV, valor suficientemente baixo para prevenir evaporação significativa da amostra nessa configuração. No entanto, a maneira mais exata seria inserir o sensor de temperatura do termostato diretamente no recipiente da amostra em tratamento, em um arranjo similar ao apresentado por Carvalho (CARVALHO et al., 2008). Contudo, essa medida acrescenta uma manipulação adicional ao procedimento, com risco de contaminação acidental da amostra. Medidas da temperatura da solução contida nas cubetas de quartzo durante o acionamento da lâmpada (irradiação por 15 minutos) foram realizadas com o auxílio de um termômetro, obtendo-se valor aproximado de 31 °C (medido em triplicata) quando o sensor registrava temperatura próxima de 28 °C. Nas condições avaliadas, essa pequena correção de +3 °C a ser aplicada à temperatura ajustada não

representa um inconveniente, sendo, portanto, aceitável o monitoramento da temperatura interna do reator. Efetuado o procedimento fotocatalítico, após tempo de irradiação por 10 minutos, um volume correspondente a 100 μL da solução tratada foi transferido para a célula eletroquímica e diluído por um fator 1:100 pela adição de 2 mL de tampão Ac^-/HAc 1 mol.L^{-1} e 8 mL de água, atingindo concentração final na célula correspondente a Cd^{2+} 1×10^{-6} mol.L^{-1} e aproximadamente 0,1 mol.L^{-1} do tampão Ac^-/HAc , agora submetido a uma etapa prévia de deposição de 30 segundos.

Figura 8: Voltamograma de pulso diferencial obtido na ausência de tampão acetato na etapa fotocatalítica. (A): Solução controle de Cd^{2+} 1×10^{-6} mol.L^{-1} (linha tracejada); (B): Solução de Cd(II)-EDTA $1:2 \times 10^{-4}$ mol.L^{-1} em suspensão de TiO_2 0,1 % m/v após 10 minutos de irradiação UV (diluição 1:100 vezes – linha contínua); (C): Solução de Cd^{2+} 1×10^{-4} mol.L^{-1} em suspensão de TiO_2 0,1% m/v sem irradiação (diluição 1:100 vezes); (D): Tampão acetato 0,1 mol.L^{-1} (pH=4,7); $E_d = -0,7$ V (vs. Ag/AgCl); tempo de deposição (t_d): 30 segundos; E_i : -0,7 V; E_f : -0,5 V; temperatura interna do reator (valor corrigido): 31 °C. A corrente maior destes e dos próximos voltamogramas frente ao das figuras anteriores deve-se à mudança no capilar, com variação no tamanho da gota.

A remoção do tampão acetato 0,1 mol.L^{-1} (pH=4,7) durante a etapa fotocatalítica mostrou-se relevante para a eficiência do sistema, caracterizado pela diminuição satisfatória no tempo de tratamento. O período de 10 minutos passou a

ser suficiente para obtenção plena do sinal de corrente, ou seja, recuperação de aproximadamente 100%. A presença do elevado teor de orgânicos na amostra, decorrente da adição do tampão, é um argumento plausível para compreender o reduzido poder fotocatalítico sobre o EDTA, sustentando as hipóteses levantadas anteriormente, quanto à competição pelos radicais formados e ao provável efeito adsorativo das moléculas de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ sobre as partículas de TiO_2 . Assim, fica evidente que determinados ânions em altas concentrações (p. ex., SO_4^{2-} , Cl^- , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$) são fatores que limitam a eficiência do tratamento. Por exemplo, a presença de íons sulfato em concentrações superiores a 10 mmol.L^{-1} favorece o bloqueio dos sítios ativos, impedindo a ativação do semicondutor, devido à adsorção do ânion sobre o TiO_2 e restringindo a interação do substrato de interesse com o semicondutor na etapa fotocatalítica (ABDULLAH, 1990).

A possibilidade de adsorção de cádmio na superfície do TiO_2 poderia ser considerada um fator adicional para explicar as dificuldades iniciais em alcançar a recuperação total do sinal analítico, mesmo após um longo período de tratamento. Experimentalmente, verificou-se que a presença de TiO_2 não atenua o sinal voltamétrico do metal, como indica o registro do VPD referente a uma solução de $\text{Cd}^{2+} 1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ na presença de 0,1% m/v de TiO_2 e tampão acetato $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em $\text{pH}=4,7$, representado pela curva “C” da Figura 8. No entanto, a adição do semicondutor aparentemente resultou em pequeno incremento no sinal, sugerindo possível correlação com a maior quantidade de Cd^{2+} que chega por difusão ao eletrodo durante a etapa de redução (comportamento observado para todas as análises realizadas). Contudo, devido a baixa difusão das partículas de TiO_2 , a contribuição da suspensão no transporte difusional é mínima, mesmo que uma pequena fração de Cd^{2+} estivesse adsorvido ou até complexado com as moléculas

de acetato adsorvidas no TiO_2 . Assim, para melhor compreensão desse comportamento, investigações mais detalhadas devem ser realizadas.

A adição do sistema-tampão no preparo da amostra deve-se ao interesse no controle do pH da solução durante a etapa fotocatalítica, parâmetro que pode alterar a eficiência do processo. A literatura apresenta o valor de 6,7 para o pH correspondente ao PCZ (ponto de carga zero) do TiO_2 do tipo P25 (ARTKLA et al., 2009), ou seja, em pH próximo a 6,7 há maior coalescência e decantação das partículas coloidais de fotocatalisador em suspensão (indesejável), por falta de repulsão entre elas. Já em pH inferior, como 4,7, ajustado com o tampão, a superfície apresenta carga positiva. Na ausência de tampão, a variação do pH está relacionada ao gradativo rompimento das ligações de moléculas de H_2O durante a exposição ao UV, com decorrente alteração de equilíbrios relacionados à protonação/desprotonação da superfície do semicondutor, favorecendo ou não eventuais processos de adsorção. Todavia, vale ressaltar que a adsorção é fortemente correlacionada às características da espécie (p. ex., estrutura da molécula, carga iônica), fator que resulta em inibição ou favorecimento da eficiência fotocatalítica. Assim, devido a significativa interferência do tampão Ac^-/HAc no tratamento, a opção de sua remoção foi escolhida para melhor aproveitamento fotocatalítico, visto que a possível variação de pH do meio não influenciou na recuperação do sinal. Note-se que a possível hidrólise de íons Cd^{2+} era evitada ao diluir a solução estoque acidulada porque o próprio sal dissódico do EDTA em concentração de $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, além de quelar o metal, apresenta pH ao redor de 5. Alternativamente, o pH poderia ser ajustado com sistemas ácido-base não envolvidos no processo fotocatalítico, mas isso não chegou a ser investigado nesta dissertação.

A presença do semicondutor e a influência de sua concentração também apresentaram mudanças favoráveis a etapa fotocatalítica, com melhora acentuada acompanhado pelo aumento da concentração de TiO_2 . A Figura 9A, ilustra o tratamento para uma solução de $\text{Cd(II)-EDTA } 1:2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ na presença suspensão de TiO_2 de 50 mg.L^{-1} e 1 g.L^{-1} ($0,1\% \text{ m/v}$) comparada ao tratamento realizado na ausência do semicondutor (Figura 9B) para os tempos de tratamento de 10 e 25 minutos. A temperatura interna do sistema foi ajustada em 28°C e após o tratamento, uma alíquota de $100 \mu\text{L}$ da amostra foi adicionada a célula eletroquímica (diluição de 1:100 vezes), atingindo concentração final de $\text{Cd}^{2+} 1 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ e aplicando-se um tempo de deposição de 30 segundos.

Figura 9: Voltamograma de pulso diferencial após fotodegradação de Cd(II)-EDTA (A) na presença e (B) na ausência de TiO_2 . (A-a): solução controle de $\text{Cd}^{2+} 1 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ (linha contínua); (A-b): solução de $\text{Cd(II)-EDTA } 1:2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ em meio de suspensão de TiO_2 $0,1\% \text{ m/v}$ após 10 minutos de irradiação UV (diluição de 1:100 na célula eletroquímica – linha pontilhada); (A-c): Mesmas condições de A-b para uma suspensão de TiO_2 50 mg.L^{-1} ; (A-d): branco tampão $\text{Ac}^-/\text{HAc } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ – $\text{pH}=4,7$. (B-a): Mesma condição apresentada em A-a; (B-b): Mesma condição em A-b sem adição de TiO_2 após 10 minutos; e (B-c) 25 minutos de irradiação UV. (B-d): Condição apresentada em A-d. Eletrólito de suporte: tampão $\text{Ac}^-/\text{HAc } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ - $\text{pH}=4,7$; $E_d = -0,7 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl) com t_d de 30 segundos; E_i : $-0,7\text{V}$; E_f : $-0,5\text{V}$; temperatura interna do reator (valor corrigido): 31°C .

O efeito fotocatalítico é facilmente observado pela comparação das figuras apresentadas acima. Para o período de 10 minutos, observa-se recuperação de

80% para a solução de Cd(II)-EDTA $1:2 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹ em suspensão de TiO₂ 50 mg.L⁻¹ (curva “c” da Figura 9A) em comparação ao tratamento utilizando somente radiação UV (curva “c” da Figura 9B), com recuperação estimada de 48%. Para a adição de 1 g.L⁻¹ (0,1% m/v) de TiO₂ (curva “b” da Figura 9A, cujo VPD não está distinguível na figura), observa-se recuperação plena do sinal em 10 minutos (ao invés de 25 minutos, na ausência do semiconductor). O TiO₂ do tipo P25 foi utilizado na forma em que foi recebido e, quer adicionando 50 mg.L⁻¹, quer 1 g.L⁻¹ apenas uma pequena fração, correspondente às partículas menores, permanece em suspensão na solução ao longo do tratamento e o restante acaba decantando.

Para observar o efeito do tempo de irradiação sobre a eficiência do tratamento de uma solução com carga orgânica menor que as anteriores, Cd(II)-EDTA $1:2 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹, optou-se por manter a concentração baixa de TiO₂ 50 mg.L⁻¹, com temperatura do reator controlada em 28 °C. Realizado o tratamento, uma alíquota de 1 mL da amostra foi adicionada à célula eletroquímica, estabelecendo concentração final de Cd²⁺ 1×10^{-6} mol.L⁻¹ em tampão acetato 0,1 mol.L⁻¹ (pH=4,7) para um volume final de 10 mL (diluição 1:10 vezes), com tempo de deposição fixado em 30 segundos para obtenção dos registros. Os resultados apresentados na Figura 10 mostram o rápido crescimento do sinal nos primeiros dois minutos, recuperação quase completa aos 3 minutos e completa aos 4 minutos.

Figura 10: Voltamograma de pulso diferencial após tratamento fotocatalítico de Cd(II)-EDTA em função do tempo. (A): Solução controle de Cd^{2+} $1 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ (linha tracejada); (B-F): Mesma solução de Cd^{2+} $1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, EDTA $2 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. Concentração de TiO_2 : 50 mg.L^{-1} . Eletrólito suporte: Tampão HAc/ Ac^- $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, pH=4,7; $E_d = -0,7 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl) com t_d : 30 segundos; E_i : $-0,7 \text{ V}$; E_f : $-0,5 \text{ V}$; Temperatura interna do reator (valor corrigido): 31°C . Tempo de tratamento UV (minutos): (B): 4; (C): 3; (D): 2; (E): 1; (F): 0.

As amostras submetidas a tempos de exposição de 1 a 4 minutos foram suficientes para observar o aumento gradativo do sinal, atingindo a total recuperação do sinal referente a Cd^{2+} (curva A) para 4 minutos de tratamento, comparada ao sinal original (curva B) para uma solução padrão de Cd^{2+} $1 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$. Já no primeiro minuto de tratamento, observa-se o surgimento de uma pequena onda, caracterizada por uma parcela significativa do sinal analítico recuperado (19,4%), com respectivo aumento do sinal para o segundo minuto de tratamento, (78%), obtendo-se, após 3 minutos, uma onda muito próxima da obtida para 4 minutos, tempo suficiente para observar o sinal idêntico ao da onda de referência correspondente, ou seja, alcançar a completa recuperação. É necessário salientar que o resultado não evidencia a ocorrência de total mineralização dos orgânicos presentes (idealmente a CO_2 e H_2O), mas sim a perda da capacidade complexante do quelato por degradação parcial do EDTA, com formação de intermediários como

ácido fórmico e aminas, ou seja, o suficiente para promover a liberação do metal complexado, restabelecendo sua característica eletroativa a $-0,7 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl , potencial em que foi promovida sua redução.

Verificada a funcionalidade e a viabilidade da utilização do reator fotocatalítico estacionário como sistema de pré-tratamento para eliminação e/ou minimização da matéria orgânica presente, através da simulação utilizando o modelo Cd(II)-EDTA , a etapa subsequente correspondeu ao estudo da aplicação da fotocatalise heterogênea à decomposição de compostos orgânicos de arsênio, em especial a arsenobetaina.

3.2. Avaliação dos parâmetros na otimização do sistema de geração de hidreto

A literatura apresenta uma grande variedade de compostos de arsênio (CULLEN e REIMER, 1989), encontrados em diversas matrizes com funções e toxicidade distintas de acordo com a forma que se disponibilizam no ambiente (SHARMA e SOHN, 2009; WATANABE e HIRANO, 2013). Visando aplicação fotocatalítica desafiadora, procurou-se selecionar um composto reconhecidamente refratário que apresentasse resistência à decomposição quando submetido aos tratamentos convencionais (p. ex., aquecimento assistido por microondas; digestão por via úmida). Portanto, para atender às características supracitadas em conjunto com a proposta analítica de quantificação total de arsênio, foi escolhida a arsenobetaina (Asb) como modelo para os estudos posteriores utilizando a técnica de GH-AAS. Em trabalho publicado, Narukawa reporta sucesso na decomposição da Asb em amostras certificadas após digestão ácida em sistema aberto, sob condições fortemente oxidantes (mistura ácida de HCl , H_2SO_4 e HClO_4) e com temperatura

superior a 320 °C (NARUKAWA, 2005). O autor, porém, não faz menção quanto ao tempo de tratamento realizado.

Uma característica peculiar da molécula da Asb é a sua conhecida inércia química à reação de formação de hidreto, particularmente interessante para o propósito em questão, pois facilita a avaliação da eficiência do tratamento fotocatalítico. Contudo, a fotodegradação pode resultar na formação de intermediários suscetíveis à técnica de HG-AAS, como as espécies orgânicas de arsênio ácido monometilarsônico (MMA) e o ácido dimetilarsínico (DMA), cuja cinética de formação depende de parâmetros como pH, concentração do agente redutor entre outros (CARRERO et al., 2001; SHRAIM et al., 1999). A Figura 11 apresenta a estrutura molecular da Asb em conjunto com os quatro principais compostos de arsênio sujeitos à formação aos seus respectivos hidretos.

(a): pKa = 9,2

(b): pKa_s = 2,2; 6,9; 11,6

(c): pKa = 3,6; 8,2

(d): pKa = 6,3

(e): pKa = 2,9

Figura 11: Representação estrutural da molécula de arsenobetaina com as principais formas de arsênio suscetíveis a formação de hidreto. (a): As(III) - ácido arsenioso; (b): As(V) - ácido arsênico; (c): MMA(V) - ácido monometilarsônico; (d): DMA(V) - ácido dimetilarsínico; (e): Asb - arsenobetaina. Os valores de pKa para os itens “a”, “b”, “c” e “d” foram obtidos do trabalho citado por Watanabe e Hirano (WATANABE e HIRANO, 2013).

Primeiramente, antes de focalizar a etapa fotocatalítica, cuidou-se da definição dos principais parâmetros analíticos, como a concentração do agente redutor (NaBH_4), a concentração da solução ácida (usualmente HCl), a temperatura de atomização e o tempo de purga do gás carreador, todos intrinsecamente relacionados com a geração e atomização eficiente do hidreto (WELZ e MELCHER, 1983; CARRERO et al., 2001). A Figura 12 ilustra o comportamento observado em função da temperatura (600 a 1000 °C), que deve ser suficiente para assegurar que todo o material carregado pelo fluxo de argônio para a cela de atomização seja

eficientemente decomposto em átomos de arsênio. Para isso, foi preparado uma solução de As(V) 50 mg.L^{-1} , sendo as concentrações de HCl e NaBH_4 fixadas em 3 mol.L^{-1} e 2% m/v, respectivamente.

Figura 12: Variação do sinal de absorbância em função da temperatura de atomização no tubo de quartzo. Solução de As(V) $50 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$; concentração de NaBH_4 : 0,1% m/v em NaOH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$; concentração de HCl: 3 mol.L^{-1} ; volume de injeção de HCl: $400 \text{ } \mu\text{L}$; volume de injeção da amostra: $100 \text{ } \mu\text{L}$; corrente na lâmpada de cátodo oco: 4 mA; tempo de injeção da solução de NaBH_4 : 20 segundos. A área no eixo das ordenadas corresponde à integração do pico de absorbância, que se estende por 30 segundos.

Pelo gráfico apresentado, observa-se que a atomização de arsênio aumenta expressivamente entre 600 e 900 °C e aumenta mais um pouco em 980 °C, sendo esta última temperatura definida para os estudos posteriores. A baixa eficiência observada para valores inferiores a 900 °C sugere a hipótese, bastante aceita, de que a energia térmica fornecida ao sistema não é suficiente para promover o rompimento das ligações arsênio-hidrogênio da molécula de arsina. Todavia, a literatura descreve que a atomização não ocorre por decomposição térmica, mas pelo contato entre radicais $\text{H}^\bullet$ (derivado da reação entre H_2 formado como subproduto de decomposição de NaBH_4 e o oxigênio molecular dissolvido em solução ou presente por contaminação na purga de argônio) com as moléculas do

hidreto de arsênio (WELZ e MELCHER, 1983). Esse comportamento foi evidenciado variando-se o tempo de purga da solução, prévia a mistura entre os reagentes para o valor de 980 °C. Borbulhando-se a solução durante 60 segundos, o registro do sinal de absorbância é fortemente suprimido aumentando gradativamente com a diminuição do tempo de purga, o que caracteriza a influência dessa variável, além de parâmetros vinculados à geometria do equipamento, na etapa de atomização (WELZ e MELCHER, 1983). A curva de atomização da Figura 12 foi efetuada com tempo de purga de 20 segundos, suficiente para a limpeza prévia do sistema, sendo adotado nos estudos posteriores.

Problemas de gradativa perda de reprodutibilidade, associados à elevada carga de material transportada ao atomizador por injeções sucessivas, foram observados, impossibilitando, em situações críticas, realizar a calibração do equipamento. Para restabelecer o funcionamento normal, efetuava-se periodicamente a limpeza da superfície interna do tubo de quartzo por imersão em água-régia (mistura de ácido clorídrico + ácido nítrico concentrado na proporção de 3:1 respectivamente), por 20 minutos para a remoção de eventuais contaminantes aderidos na superfície interna do tubo. A limpeza por 15 minutos de imersão em solução de HF 40%, resultando no ataque à superfície do atomizador (composta de sílica), também é sugerida (WELZ e MELCHER, 1983). A utilização de atomizadores condicionados somente à aplicação para um mesmo elemento é tida como outra forma de ampliar o tempo de vida útil, embora seja uma condição pouco viável, dado o elevado custo do material.

Avaliado o efeito da temperatura, a etapa posterior foi direcionada ao estudo dos parâmetros vinculados ao processo de geração do hidreto de arsênio. A influência da concentração de HCl foi observada, partindo-se de uma solução

padrão de As(III) e As(V) $50 \mu\text{g.L}^{-1}$, utilizando uma solução de NaBH_4 1% m/v estabilizada em NaOH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e temperatura de atomização fixada em 980°C . A Figura 13 ilustra o comportamento observado do sinal de absorbância variando-se a concentração de HCl , inicialmente de 6 mol.L^{-1} e reduzida até $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ por sucessivas injeções em triplicata.

Figura 13: Influência da concentração de HCl na formação de arsina a partir de (A) solução de As(V) $50 \mu\text{g.L}^{-1}$ e (B) solução de As(III) $50 \mu\text{g.L}^{-1}$. Concentração de NaBH_4 : 0,1% m/v em NaOH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$; corrente na lâmpada de cátodo oco: 4 mA; volume de injeção de HCl : $400 \mu\text{L}$; volume de injeção da amostra: $100 \mu\text{L}$; temperatura de atomização: 980°C ; tempo de injeção da solução de NaBH_4 : 20 segundos.

A curva representada acima corresponde ao perfil de resposta esperado para o efeito de HCl na geração da arsina, cuja formação é mais favorecida na concentração de 3 mol.L^{-1} do ácido na solução. O decréscimo do sinal torna-se acentuado em concentrações de HCl inferiores a 3 mol.L^{-1} , sendo que em 1 mol.L^{-1} já ocorre diminuição aproximada de 40%. Uma possível justificativa ao comportamento observado, segundo a literatura (D'ULIVO et al., 2011), sugere correlação com a hidrólise de NaBH_4 catalisada em meio ácido, ou seja, ocorre redução na velocidade de decomposição com a diminuição da presença de HCl .

Essa redução na cinética leva à diminuição na transferência de hidrogênio ao átomo de arsênio, refletida na baixa conversão ao respectivo hidreto. Um inconveniente observado durante a análise foi a instabilidade do BG, principalmente quando utilizadas as concentrações de HCl 5 mol.L⁻¹ e 6 mol.L⁻¹, apresentando elevados sinais de fundo, com consequente perda de reprodutibilidade, caracterizada pelo aumento da barra de erros para as condições observadas. Provavelmente, a formação de um excesso de vapor de água e hidrogênio molecular (potencializados pela elevação da concentração de HCl) e, portanto, transportados para a cela de atomização, esteja relacionada com a perda de reprodutibilidade do sistema. Para os estudos posteriores, foi definida a concentração de HCl 3 mol.L⁻¹, justificada pelo bom compromisso observado entre relação sinal/ruído e estabilização do sinal de *background*.

A concentração de NaBH₄ também apresenta influência na etapa de geração do hidreto de arsênio. Para uma melhor compreensão dessa variável, o perfil da curva ilustrada na Figura 14 registra o comportamento obtido com a utilização de uma solução padrão de As(III) e As(V) 50 µg.L⁻¹, variando-se a concentração de NaBH₄ entre 0,5 e 5% m/v.

Figura 14: Influência da concentração de NaBH₄ na formação de arsina a partir de (A) solução de As(III) 50 µg.L⁻¹ e (B) solução de As(V) 50 µg.L⁻¹. Concentração de HCl: 3 mol.L⁻¹; volume de injeção de HCl: 400 µL; corrente na lâmpada de cátodo oco: 4 mA; volume de injeção da amostra: 100 µL; temperatura de atomização: 980°C; tempo de injeção da solução de NaBH₄: 20 segundos.

Nas condições aplicadas, nota-se um aumento gradativo do sinal de absorbância em função do aumento da concentração da espécie redutora, atingindo máximo para a solução de NaBH₄ 1% m/v. O sinal decai gradualmente para as concentrações de NaBH₄ 2% a 4% m/v, citando como provável justificativa a rápida geração da arsina, observada pela formação de picos mais estreitos quando comparado ao sinal resultante para soluções de NaBH₄, menores que 1% m/v (observada nessa condição, por um aumento no alargamento de área do pico) para o mesmo tempo de integração de 30 segundos. Essa variação da área é caracterizada pela diferença cinética durante a etapa de formação do hidreto, parâmetro este, que depende da concentração de NaBH₄ utilizada. Quando submetida a maiores concentrações da espécie redutora, a transferência de hidrogênio à molécula de arsênio parece ser mais bem favorecida, embora, estabeleça menor tempo de residência no atomizador. Dentre as concentrações

estudadas, optou-se por utilizar a solução de NaBH_4 1% para os estudos subsequentes, a fim de garantir uma condição favorável à reação, minimizando fatores outrora mencionados, quanto à instabilidade do BG relativo à formação de subprodutos em excesso.

Na molécula da arsenobetaina apresentada na Figura 11, pode-se atribuir ao átomo de arsênio o estado de oxidação formal +5. Presume-se que após tratamento fotocatalítico o As se apresente na forma inorgânica de H_3AsO_4 (cuja desprotonação é dependente do valor de pH da solução). Essa hipótese é sustentada pela viabilidade de oxidação do As(III) a As(V) em sistemas TiO_2/UV (BISSEN et al., 2001). Sabe-se, porém, que a formação do hidreto de arsênio depende do seu estado de oxidação (SHRAIM et al., 1999), com cinética na formação a partir de As(V) inferior a As(III) (encontrado como H_3AsO_3). Tal resistência pode ser atribuída à baixa velocidade na transferência entre o hidrogênio presente na espécie redutora e o elemento precursor, sendo também associada à quantidade de átomos de oxigênio presentes na estrutura do As(V) (H_3AsO_4) comparado ao As(III) (H_3AsO_3), dificultando o ataque do hidrogênio ao átomo central (D'ULIVO et al., 2011). Essa característica, portanto, pode resultar em problemas de reprodutibilidade e sensibilidade no sistema HG-AAS, sendo usualmente efetuada a conversão de As(V) a As(III), pela adição de um pré-redutor, como iodeto de potássio ou ácido ascórbico (TAKASE et al., 2002), prévio à injeção no sistema. No entanto, essa adição de reagente extra pode ser dispensada, caso haja um compromisso adequado entre a concentração do agente redutor e a solução ácida durante a formação do hidreto, cujo sinergismo permite promover a redução *in-situ* de arsênio na solução. Para avaliar o comportamento do sinal analítico, além de estabelecer a faixa linear na sua determinação pós-tratamento fotocatalítico, a Figura 15 apresenta

uma curva de calibração utilizando soluções padrão de As(III) e As(V) no intervalo de $20 \mu\text{g.L}^{-1}$ a $100 \mu\text{g.L}^{-1}$. Como reagente redutor, foi preparada uma solução de NaBH_4 1% m/v estabilizada em NaOH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e solução de HCl 3 mol.L^{-1} para injeção no sistema.

Figura 15: Curvas analíticas referente às soluções de (A) As(V) e (B) As(III) indicando a influência de formação de hidreto em função do estado de oxidação. Concentração de NaBH_4 : 0,1% m/v em NaOH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$; concentração de HCl : 3 mol.L^{-1} ; corrente na lâmpada de cátodo oco: 4 mA; volume de injeção de HCl : $400 \mu\text{L}$; volume de injeção da amostra: $100 \mu\text{L}$; temperatura de atomização: 980°C ; tempo de injeção da solução de NaBH_4 : 20 segundos.

A curva analítica obtida para um conjunto amostral ($n=5$) apresentou resposta linear satisfatória para as duas espécies avaliadas, cujo coeficiente de correlação (R^2) estimados em 0,99876 para As(III) (curva B) e 0,99832 para As(V) (curva A) evidenciam a boa linearidade e reprodutibilidade para a faixa selecionada. Pela curva analítica apresentada, não houve discrepância significativa entre os coeficientes angulares das retas apresentadas na Figura 15, o que permite realizar

os estudos comparativos após a etapa de abertura de amostra, partindo-se de uma solução padrão de As(V) e, portanto, sem recorrer a uma etapa prévia de redução.

3.3. Aplicação da fotocatalise heterogênea na degradação da arsenobetaina

Definidos os parâmetros aplicados ao sistema de geração de hidretos, antes de efetuar qualquer abertura prévia, estudos investigativos visando determinar as condições adequadas para o melhor aproveitamento do sistema fotocatalítico foram avaliados. Fatores como a concentração da suspensão de TiO_2 e do substrato digerido fotocataliticamente, bem como a influência do pH da solução da amostra podem, somados a problemas relacionados quanto ao elevado caráter refratário da Asb (dificultando a ação fotocatalítica), contribuir para um desempenho de recuperação insatisfatório. Afora isso, sabe-se da reconhecida capacidade de adsorção de arsênio no TiO_2 , que ocorre de maneira acentuada, dependendo de fatores como pH e disponibilidade de semicondutor, além de características como o estado de oxidação formal do arsênio e das propriedades físicas do fotocatalisador, tais como, tamanho de partículas e área superficial ativa (DUTTA et al., 2004). Portanto, na tentativa de minimizar sua influência e estabelecer a extensão da adsorção de arsênio, refletida na limitação do sistema, foram preparadas três soluções de As(V) $75 \mu\text{g.L}^{-1}$ na presença de TiO_2 250 mg.L^{-1} , sendo que o pH foi ajustado em aproximadamente 2 pela adição de 200 μL de solução de HNO_3 0.1 mol.L^{-1} ou em 12 por adição de 200 μL solução de NaOH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, para um volume final de 2 mL; a solução sem adição de ácido ou base apresentou pH ao redor de 6. Os resultados obtidos por HG-AAS para a influência do pH na adsorção de arsênio sobre TiO_2 não submetido ao tratamento fotocatalítico são apresentados na Figura 16.

Figura 16: Influência do pH na adsorção de As(V) sobre o TiO_2 . (A): Solução controle de As(V) $75 \mu\text{g.L}^{-1}$ (sem adição de eletrólito para alteração do pH); (B): Solução de As(V) $75 \mu\text{g.L}^{-1}$ em meio de suspensão de TiO_2 250 mg.L^{-1} em $\text{pH}=12$; (C): Mesma condição utilizada em “b” afora $\text{pH}=6$; (D): Condição utilizada em “b” para $\text{pH}=2$; (E): Registro do “branco” da solução de HCl 3 mol.L^{-1} ; tempo de irradiação: 15 minutos; temperatura interna do reator (valor corrigido): 31°C . Para o sistema HG-AAS, foram utilizadas as mesmas condições apresentadas na Figura 15.

Observa-se perda mínima devido à exposição do As(V) ao TiO_2 em meio de $\text{pH}=12$, com supressão de aproximadamente metade do sinal de absorbância para as soluções de pH 2 e 6, provavelmente devido à perda de arsênio por adsorção na superfície do semicondutor. Esse comportamento corrobora a preferência do preparo da amostra em uma condição suficientemente alcalina (p. ex., a adição de NaOH 10 mmol.L^{-1}), visando obter maior recuperação do As(V) durante a etapa de fotodegradação. As características físico-químicas do TiO_2 quanto à influência do pH no ponto de carga zero (PCZ) (ABDULLAH, 1990), na extensão da adsorção de ânions ou cátions em sua superfície, sustentam o resultado empírico observado. O PCZ é caracterizado pelo valor de pH , em que o balanço de cargas das partículas do semicondutor corresponde, em média, a uma condição eletricamente neutra (similar

ao ponto isoelétrico, pI , de aminoácidos ou proteínas), o que, para o TiO_2 , ocorre em pH 6,8. Quando o $pH < pH_{PCZ}$, a maior presença de íons H^+ na solução favorece o equilíbrio de protonação na superfície do semicondutor, que se apresenta hidroxilada em meio aquoso ($>TiOH \rightarrow >TiOH_2^+$, em que $>$ representa a ligação do Ti superficial com a estrutura do cristal), com formação concomitante de partículas positivamente carregadas e consequente aumento da repulsão entre elas (suspensão mais estável) e de espécies de mesma carga (no caso, espécies catiônicas), além de atração das de carga inversa. Para a situação em que $pH > pH_{PCZ}$, a escassez de íons H^+ favorece sua dissociação da superfície hidroxilada das partículas do TiO_2 ($>TiOH \rightarrow >TiO^-$) (BERANEK, 2011).

Como consequência, em $pH > pH_{PCZ}$, ânions da solução são repelidos e cátions atraídos eletrostaticamente (quando houver adsorção específica forte de ânions no semicondutor, pode ser necessário elevar o pH bem acima do PCZ para dessorvê-los). Essa característica pode ser parcialmente atribuída ao comportamento observado no gráfico da Figura 16, para a espécie $As(V)$ (encontrada na forma de H_3AsO_4) em três valores de pH distintos. Avaliando a curva simulada de distribuição das espécies para o ácido arsênico, obtido pelo software livre “*Curtipot*” apresentado na Figura 17, é possível estimar a fração majoritária de suas respectivas dissociações em função do pH .

Figura 17: Curva de distribuição do As(V) referente à ionização do ácido arsênico (H_3AsO_4) em função do pH. (A): H_3AsO_4 ; (B): Primeira ionização (H_2AsO_4^-); (C): Segunda ionização (HAsO_4^{2-}); (D): Terceira ionização (AsO_4^{3-}).

Para a solução acidificada em $\text{pH}=2$ (ou seja, $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$), o As(V) encontra-se em duas principais formas: H_3AsO_4 e H_2AsO_4^- referente à primeira ionização do ácido ($\text{pK}_{\text{a}1} = 2,2$), cuja condição é suscetível a adsorção sobre o TiO_2 , observado pela diminuição do sinal de absorvância frente a solução controle de As(V) $75 \mu\text{g.L}^{-1}$ (curva “c” da Figura 17). Em $\text{pH}=6$, a maior disponibilidade da espécie H_2AsO_4^- ainda representa fator crítico na região de pH avaliada, (curva “d”). O efeito adsortivo é praticamente eliminado somente para a solução de As(V) $75 \mu\text{g.L}^{-1}$ em TiO_2 250 mg.L^{-1} com ajuste de pH próximo a 12, no qual se observa a recuperação da fração adsorvida e restabelecimento do sinal (curva “b”). Avaliando a curva de distribuição nessa região, a espécie HAsO_4^{2-} é majoritária, seguida pela formação do ânion AsO_4^{3-} , região esta também favorável à estabilização de partículas de TiO_2 carregadas negativamente ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$). O sinergismo entre os efeitos é responsável pela forte repulsão eletrostática das espécies aniônicas (atribuídas à alta densidade de carga distribuída na molécula), com as partículas dispersas em solução, cujo resultado observado é coerente ao apresentado por Dutta (DUTTA et al., 2004). A

capacidade de adsorção de alguns compostos de arsênio em TiO_2 , também pode ter correlação inversamente proporcional ao número decrescente de grupamentos hidroxila presentes na estrutura das respectivas moléculas (As(V) , MMA e DMA), justificada pela maior interação desse substituinte com a superfície do semiconductor (XU et al., 2007).

Mesmo já sabendo que há perda de As(V) por adsorção em TiO_2 em meio com pH 2 e 6, avaliou-se novamente o efeito do pH, agora em presença de Asb submetida à irradiação. Para tanto, ajustou-se o pH das soluções de Asb contendo $75 \mu\text{g.L}^{-1}$ em arsênio e 250mg.L^{-1} de TiO_2 em suspensão aos mesmos valores de pH (2, 6 e 12). Para o registro do controle, foi preparada uma solução de As(V) $75 \mu\text{g.L}^{-1}$. A Figura 18 ilustra o perfil de recuperação obtido para a solução submetida ao tratamento durante período de 15 minutos, com temperatura interna do reator mantida próximo a 28°C .

Figura 18: Influência do pH na fotodegradação de arsenobetaina. (A): Solução controle de As(V) $75 \mu\text{g.L}^{-1}$ em meio de suspensão de TiO_2 250 mg.L^{-1} (sem adição de eletrólito para alteração do pH); (B): Solução de Asb $75 \mu\text{g.L}^{-1}$ em arsênio em meio de suspensão de TiO_2 250 mg.L^{-1} (pH=12); (C): Condição utilizada em “b” para pH=6; (D): Condição utilizada em “b” para pH=2; (E): Condição utilizada em “b” sem irradiação UV; (F): Registro do “branco” para a solução de HCl 3 mol.L^{-1} ; tempo de irradiação: 15 minutos; temperatura interna do reator (valor corrigido): 31°C . Para o sistema HG-AAS, foram utilizadas as condições apresentadas na Figura 15.

Primeiramente, efetuou-se um registro da solução de Asb $75 \mu\text{g.L}^{-1}$ não tratada (curva “e”) para evidenciar sua inabilidade na formação de hidreto, impossibilitando sua determinação direta pela técnica empregada. Porém, ao submeter a solução de Asb $75 \mu\text{g.L}^{-1}$ em meio ácido (pH=2) ao tratamento fotocatalítico durante irradiação por 15 minutos, observa-se o surgimento do sinal de absorbância (curva “d”), confirmando sua fotodegradação. No entanto, o tratamento realizado resultou insatisfatório, com recuperação média estimada em 48%. Considerando os efeitos de atração/repulsão de cargas discutido anteriormente, uma possível causa para a baixa recuperação observada em sinergia à adsorção de As(V) para essa região de pH está na própria repulsão entre as partículas positivamente carregadas do TiO_2 ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$) com a forma protonada HAsb^+ .

predominante nessa região ($pK_a=2,9$) (CHEMICALIZE.ORG). Pequeno aumento é observado para o tratamento da solução de Asb $75 \mu\text{g.L}^{-1}$ em $\text{pH}=6$, com melhora estimada em 56%, variação que sugere o efeito proveitoso de que a alteração do pH está contribuindo diretamente na eficiência do processo fotocatalítico. No entanto, como supracitado, o pH próximo ao ponto de carga zero do TiO_2 ($\text{pH}_{\text{PCZ}}=6,9$) torna a agregação das partículas do semicondutor mais acentuada, causando diminuição da área superficial ativa do TiO_2 , com consequente reflexo na eficiência fotocatalítica. Isso promove menor absorção de fótons pelo fotocatalisador e, portanto, na menor disponibilidade de pares e^-/h^+ . Para a fotodegradação de uma solução de Asb $75 \mu\text{g.L}^{-1}$ em $\text{pH}=12$, a recuperação do sinal mostra-se mais satisfatória em relação às condições anteriores (79%), um resultado promissor comparado às dificuldades relatadas para a determinação quantitativa de Asb pelo procedimento por digestão ácida (NARUKAWA, 2005). Aparentemente, a mudança do pH da solução possui influência mais significativa na minimização da adsorção do As(V) do que no próprio efeito fotocatalítico, mas uma resposta mais conclusiva depende de investigação mais detalhada.

3.4. Influência da concentração (suspensão) de TiO_2 na degradação da arsenobetaína

Nas aplicações envolvendo a fotocatalise heterogênea, observa-se, até certo ponto, um comportamento diretamente proporcional entre a massa do catalisador utilizado e a taxa de fotodegradação do substrato. Porém, contrapondo-se ao aparente melhor aproveitamento da radiação incidente (com maior formação de h^+_{BV} reativo), a presença de uma elevada quantidade do catalisador pode tornar-se um fator limitante ao processo. Dentre as desvantagens, apresenta-se a probabilidade de maior índice de espalhamento da radiação incidente com possível perda de

desempenho do sistema. Dada a forte propensão do arsênio a adsorver sobre o TiO_2 , seria de esperar que a extensão desse processo indesejável aumentasse com a concentração do semicondutor, tornando-se, também, uma questão relevante quanto à necessidade de encontrar um compromisso entre eficiência fotocatalítica e minimização de adsorção. Sendo assim, tais características foram avaliadas com o intuito de observar a extensão do efeito para dois valores de pH distintos. Para a condição ácida, soluções de Asb $75 \mu\text{g.L}^{-1}$ em massa de arsênio na presença de suspensões de TiO_2 50 mg.L^{-1} a 500 mg.L^{-1} foram preparadas e acidificadas pela adição de HNO_3 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Para controle, soluções de As(V) $75 \mu\text{g.L}^{-1}$ foram preparadas e submetidas ao tratamento fotocatalítico. A Figura 19 ilustra o perfil obtido para as soluções submetidas a 15 minutos de fotodegradação, com temperatura interna do reator mantida em 28°C , obtendo-se os registros por injeções em triplicata.

Figura 19: Influência da massa de TiO_2 adicionado na fotodegradação de arsenobetaína em meio de $\text{pH}=2$. (A): Solução controle de As(V) $75 \mu\text{g.L}^{-1}$ na ausência de TiO_2 ; (B): Solução controle de As(V) $75 \mu\text{g.L}^{-1}$ na presença de TiO_2 (sem exposição a irradiação); (C): Solução de Asb $75 \mu\text{g.L}^{-1}$ em As(V) ; tempo de irradiação para as curvas a e c: 15 minutos; temperatura interna do reator (valor corrigido): 31°C . Para o sistema HG-AAS, foram utilizadas as mesmas condições apresentadas na Figura 15.

É interessante salientar novamente que a concentração de semicondutor insolúvel que se mantém disperso em solução é proporcional, mas inferior à massa adicionada ao volume definido da amostra devido à decantação das partículas maiores presentes no produto comercial P25, que apresenta ampla curva de distribuição de tamanho de partículas (faixa estimada de μm a nm). Em meio ácido ($\text{pH}=2$), pouco favorável pelo que já foi apresentado e discutido, observou-se crescimento linear da efetividade do tratamento em função do aumento da concentração do semicondutor ao menos até TiO_2 250 mg.L^{-1} , quando representa aproximadamente 48% do sinal comparado à respectiva solução controle de As(V) $75 \mu\text{g.L}^{-1}$. No entanto, o perfil apresentado na curva “a” da Figura 19 foi obtido na ausência de TiO_2 (havendo somente exposição ao mesmo período de irradiação da amostra), dificultando uma comparação mais precisa da eficiência do tratamento.

Contudo, a comparação das curvas “c” e “b”, registro que avalia o perfil de adsorção de uma solução As(V) $75 \mu\text{g.L}^{-1}$ na presença do fotocatalisador, mas sem irradiação (curva b), indica que a baixa recuperação do tratamento em meio ácido pode dever-se, em parte, à adsorção.

Observa-se que, independente da massa de TiO_2 aplicada, a recuperação do sinal para Asb (curva c) não atinge o patamar apresentado em “b”, o que sugere fotodegradação parcial da arsenobetaina (desconsiderando fração adsorvida no semicondutor). Ao dobrar a concentração para TiO_2 500 mg.L^{-1} , ocorre pequeno recuo da eficiência, descartando inicialmente a possibilidade de provável redução por opacidade da solução, já que, conforme mostrado adiante, não foi observado variação para meio alcalino. O efeito da concentração de TiO_2 torna-se mais visível ao avaliar seu comportamento, agora em $\text{pH}=12$. A programação de experimentos foi, em tudo, idêntica à descrita para $\text{pH}=1$, afora o ajuste a $\text{pH}=12$ com solução de NaOH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Todos os registros apresentados na Figura 20 foram obtidos em triplicata.

Figura 20: Influência da massa de TiO_2 adicionado na fotodegradação de arsenobetaina em meio de $\text{pH}=12$. (A): Solução controle de As(V) $75 \mu\text{g.L}^{-1}$ na presença de TiO_2 ; (B): Solução de Asb $75 \mu\text{g.L}^{-1}$ em arsênio; tempo de irradiação UV: 15 minutos; temperatura interna do reator: 28°C . Para o sistema HG-AAS, foram utilizadas as mesmas condições apresentadas na Figura 15.

Como previsto, a alteração para o meio alcalino resultou em melhora na recuperação do sinal de absorbância (comparado ao gráfico da Figura 19). Observa-se que já a partir da concentração de TiO_2 100 mg.L^{-1} , o sinal tende a um valor aproximadamente constante e bem superior ao obtido em $\text{pH}=1$, resultando em recuperação média de 75% para a solução de Asb digerida fotocataliticamente. A estabilização da taxa de fotodegradação da Asb a partir da concentração de 100 mg.L^{-1} do semicondutor indica que já neste ponto, mantidas as demais condições, o fotocatalisador deixa de ser o fator determinante no rendimento do tratamento. Esse limite é dependente de características como a geometria do reator para a melhor aproveitamento dos fótons absorvidos pelo TiO_2 (GALVEZ e RODRIGUEZ, 2003).

Tendo em vista que mesmo em meio alcalino ($\text{pH}=12$) não se alcançou a recuperação completa da Asb após 15 minutos de irradiação, foi realizada uma série

de experimentos cobrindo o intervalo de tempo de 5 a 45 minutos. Utilizou-se soluções de Asb ou controle de As(V) $75 \mu\text{g.L}^{-1}$ com TiO_2 250 mg.L^{-1} em suspensão e pH ajustado em 12. A temperatura do reator foi mantida em 28°C e cada ponto do gráfico foi obtido por injeções em triplicata no gerador de hidretos.

Figura 21: Avaliação do efeito fotocatalítico para a fotodegradação de arsenobetaína em função do tempo, em meio de pH=12. (A): Solução controle de As(V) $75 \mu\text{g.L}^{-1}$ em suspensão de TiO_2 250 mg.L^{-1} ; (B): Solução de Asb $75 \mu\text{g.L}^{-1}$ em arsênio em meio de suspensão de TiO_2 250 mg.L^{-1} ; Temperatura da solução no reator (valor corrigido): 31°C . Para o sistema HG-AAS, foram utilizadas as mesmas condições apresentadas na Figura 15.

Observa-se, pelo gráfico acima, que o crescimento da taxa de recuperação é mais acentuado nos primeiros 10 minutos de tratamento, com aumento gradativo para tempos maiores de exposição. A espessura da camada de solução irradiada (1 cm para as cubetas de quartzo utilizadas) pode dificultar a incidência da radiação UV nas regiões mais profundas da solução, na presença de muitas partículas em suspensão, não havendo distribuição homogênea do fluxo de radiação sobre a solução tratada e, portanto, necessitando de um tempo mais longo para decompor as moléculas presentes na região mais distante do ponto de incidência. A formação

de um intermediário mais estável durante os primeiros minutos de irradiação também pode explicar a baixa contribuição na recuperação do sinal para tempos maiores de tratamento. Na exposição por 30 minutos, o sinal obtido resultou em recuperação aproximada de 98%, comparado a condição de 15 minutos (87%). O restabelecimento pleno do sinal somente é alcançado para o período de 45 minutos, comparando-se as áreas registradas com a solução controle de As(V) (curva “a”). O prolongamento do tratamento fotocatalítico ao tempo necessário para fotodegradação total da arsenobetaina não se mostra tão compensador (pelo menos para o propósito inicial de alcançar eficiência fotocatalítica satisfatória em curto período de tempo).

A elevada dificuldade na degradação da molécula levanta a suspeita da possibilidade de haver outros fatores limitantes de eficiência do processo. Por exemplo, uma variável inerente ao bom desempenho da fotocatalise considera a quantidade de orgânicos presentes na amostra. O teor de carga orgânica na matriz reflete na extensão do tratamento, exigindo tempos maiores de exposição para uma degradação satisfatória. Portanto, visando avaliar a faixa de concentração adequada de substrato para aplicação fotocatalítica, foram preparadas soluções padrão de Asb $25 \mu\text{g.L}^{-1}$, $50 \mu\text{g.L}^{-1}$, $75 \mu\text{g.L}^{-1}$ e $100 \mu\text{g.L}^{-1}$ em meio a uma suspensão de TiO_2 250 mg.L^{-1} ajustado em $\text{pH}=12$. A Figura 22 ilustra o comportamento observado em função do aumento da concentração de Asb para irradiação por um período de 15 minutos.

Figura 22: Taxa de recuperação de As no tratamento fotocatalítico em função da concentração de arsenobetaína (pH=12). Concentração de TiO_2 : 250 mg.L^{-1} ; tempo de pré-tratamento UV: 15 minutos; temperatura interna do reator: 28°C . Para o sistema HG-AAS, foram utilizadas as mesmas condições apresentadas na Figura 15.

O resultado observado comprova a influência da concentração do substrato no tratamento, obtendo-se recuperação mais acentuada com a diminuição da concentração de Asb. Uma aproximação razoável da quantidade de arsênio recuperada pode ser efetuada, por meio da comparação das áreas dos sinais de absorbância para diferentes concentrações. Por exemplo, observa-se similaridade na recuperação do sinal para a solução de Asb $100 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$ ao valor atribuído a solução controle de As(V) $75 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$, o que sugere estabelecer um valor aproximado da concentração de arsênio disponível em solução (considerando que há total conversão para a forma As(V)). Para o tempo de irradiação fixado em 15 minutos, o tratamento resultou suficiente para a recuperação do sinal referente à amostra de Asb $25 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$, comparada à solução-controle submetida às mesmas condições. No tratamento para Asb $50 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$, a eficiência fotocatalítica se mostrou satisfatória, com recuperação aproximada de 92%, porém, observa-se que o tempo de exposição a

partir dessa concentração já denota influência como fator limitante ao processo. Essa tendência torna-se mais acentuada para as concentrações de Asb $75 \mu\text{g.L}^{-1}$ e $100 \mu\text{g.L}^{-1}$ sujeitas ao mesmo tempo de exposição, com recuperações similares estimadas em 76% e 75%, respectivamente.

3.5. Influência da presença de O_2 (*scavenger*) na eficiência fotocatalítica da arsenobetaina

A influência da presença de *scavengers* de elétrons como o oxigênio molecular (O_2) solubilizado na amostra, responsável por minimizar o processo de recombinação do par elétron/lacuna em função do consumo dos elétrons gerados na banda de condução (BC) durante a ativação do semicondutor é conhecida. Para avaliar a contribuição do O_2 dissolvido como aceptor de elétrons na eficiência fotocatalítica, uma alíquota de 2 mL de uma solução de Asb $75 \mu\text{g.L}^{-1}$ na presença de TiO_2 250 mg.L^{-1} em $\text{pH}=12$ foi borbulhada com oxigênio proveniente de um cilindro comercial sob alta pressão, com vazão aproximada de 2 mL/min. A purga foi iniciada 5 minutos antes e mantida durante o período de irradiação, fixado em 15 minutos, obtendo-se os resultados ilustrados na Figura 23.

Figura 23: Influência da presença de O_2 (*scavenger*) durante a fotodegradação de arsenobetaína. (a): Solução de Asb $75 \mu g.L^{-1}$ em arsênio na presença de uma suspensão de TiO_2 $250 mg.L^{-1}$ (pH=12) sem purga de oxigênio; (b): Condição apresentada em “a” com excesso de O_2 em solução durante etapa fotocatalítica; (c): Condição apresentada em “a” com remoção parcial de O_2 em solução durante etapa fotocatalítica (purga de N_2); (d): Registro do “branco” da solução de HCl $3 mol.L^{-1}$. Tempo de pré-tratamento UV: 15 minutos; tempo de purga de O_2 e N_2 : 15 minutos + 5 minutos de borbulhamento prévio; vazão do gás de purga: 2 mL/min. Para o sistema HG-AAS, foram utilizadas as mesmas condições apresentadas na Figura 15.

Para a concentração de Asb utilizada e o tempo de tratamento aplicado, a adição de O_2 na solução pouco contribuiu na eficiência do tratamento, que passou de 80% (estimado na Figura 23) para 84%. Não se esperava que o oxigênio fosse um fator limitante nas condições dadas, pois sua concentração em água a $35^\circ C$ exposta ao ar é de aproximadamente $2 \times 10^{-4} mol.L^{-1}$, ou seja, apresenta excesso próximo a 500 vezes frente à concentração de Asb, de $4,2 \times 10^{-7} mol.L^{-1}$. Pode-se especular que o pequeno ganho de rendimento se deva mais a parâmetros como a convecção causada pelas bolhas e o aumento do montante de TiO_2 em suspensão (que, por outro lado, reduz a penetração da radiação UV).

Para evidenciar a contribuição do O_2 como *scavenger* de elétrons no tratamento fotocatalítico, reduziu-se sua concentração em solução por meio de purga com nitrogênio molecular (N_2), antes e durante a etapa de irradiação. A curva “c” da Figura 23 denota redução da eficiência dos anteriores 80% ao ar para 47%, ou seja, não ocorreu interrupção do processo fotocatalítico por ausência de aceptor de elétrons. Cabe assinalar que a eliminação de O_2 não foi completa com a purga porque foi usada tubulação de plástico (permeável a gases entre a torneira da rede de N_2) e a cubeta de quartzo não foi vedada e provida de um tubo longo de saída de gás para minimizar o contato com o ar atmosférico. Na curva “b” representada anteriormente, é possível perceber um pequeno alargamento do sinal de absorbância comparado ao perfil representado pela amostra mantida ao ar e sem borbulhamento (curva “a”). Esse pequeno incremento de área (4%) pode decorrer não da melhora na eficiência fotocatalítica, mas perda de solvente para o fluxo de O_2 “seco” borbulhado na solução (pré-saturação do gás com água ou pesagem da cubeta antes e depois do procedimento possibilitaria confirmar esta suposição). De qualquer forma, o ganho mínimo de sinal e o transtorno experimental com a utilização da purga com O_2 não justificam sua utilização para o propósito em vista, razão pela qual não foi aplicada aos experimentos posteriores.

3.6. Avaliação comparativa do efeito fotocatalítico na degradação da arsenobetaina para irradiação na ausência de TiO_2

A sinergia das variáveis inerentes ao bom desempenho do sistema na fotodegradação da Asb apresentou resultados satisfatórios. A elevada contribuição do TiO_2 para o ganho de velocidade de degradação do sistema-modelo pode ser avaliada por comparação com o tratamento utilizando somente a fotólise direta. Para isso, uma solução de Asb $75 \mu g.L^{-1}$ na ausência de TiO_2 foi preparada em meio

alcalino (pH=12) e submetida às mesmas condições apresentadas na Figura 21. Resultados comparativos para tempos de irradiação de até 45 minutos, com temperatura interna do reator ajustada em 28 °C, são apresentados na Figura 24.

Figura 24: Avaliação da fotodegradação da arsenobetaína na presença e na ausência de TiO₂ em pH=12. (A): Solução-controle de As(V) 75 µg.L⁻¹ sem TiO₂; (B): Solução de Asb 75 µg.L⁻¹ em arsênio sem TiO₂; (C): Solução controle de As(V) 75 µg.L⁻¹ em suspensão de TiO₂ 250 mg.L⁻¹; (D): Solução de Asb 75 µg.L⁻¹ em arsênio em suspensão de TiO₂ 250 mg.L⁻¹. Tempo de pré-tratamento UV: 0, 5, 10, 15, 30 e 45 minutos; temperatura interna do reator: 28 °C. Para o sistema FI-HG-AAS, foram utilizadas as mesmas condições apresentadas na Figura 15.

Fica evidente na Figura 24 a superioridade da fotodigestão da Asb na presença de TiO₂, visto que após cerca de 15 minutos a recuperação do sinal de As(V) já se aproxima de 90%, enquanto que na ausência do fotocatalisador, no mesmo período de tempo, a amostra irradiada mal liberou 35% do As(V), chegando em aproximadamente 50% aos 30 minutos e avançando mais lentamente depois disso. O perfil observado revela o efeito catalítico do semiconductor na fotodegradação de Asb para tempos iguais de tratamento, melhora essa atribuída à maior formação de radicais hidroxilas (OH[•]) provenientes das fotolacunas geradas

no processo de ativação do semicondutor. No entanto, a formação de $\text{OH}^\bullet$ por meio da reação com ânions OH^- eventualmente adsorvidos na superfície do TiO_2 também é viável, porém, talvez, com menor contribuição, considerando a interação de forças repulsivas entre espécies de mesma carga ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$), ocasionada pelo meio alcalino. De qualquer maneira, a presença de radicais, somada à própria interação direta da fotolacuna com o substrato, aumenta substancialmente a taxa de decomposição, observando maior recuperação comparada à ação única da radiação ultravioleta representada pela curva “b” da Figura 24. Por outro lado, a ausência de fotolacunas no tratamento por fotólise direta reflete na disponibilidade em baixa escala desses radicais, cuja formação ocorre pela interação da radiação UV com moléculas de H_2O ou, porventura, pela adição de oxidantes auxiliares, tais como H_2O_2 . Assim, sua eficiência é atribuída exclusivamente a processos fotoquímicos, por interação da radiação com o próprio substrato e de espécies adicionadas ou presentes, naturalmente como O_2 dissolvido, ou pela conversão de intermediários gerados durante a primeira etapa, para a formação de novas espécies radicalares (CAVICCHIOLI e GUTZ, 2003).

Como mencionado anteriormente, o meio alcalino obtido pela adição de $\text{NaOH } 10 \text{ mmol.L}^{-1}$ reprime a adsorção de arsênio sobre a superfície do TiO_2 , não havendo evidências de que contribua significativamente para o processo fotocatalítico.

3.7. Investigação por ESI-MS de subprodutos da arsenobetaina formados após etapa fotocatalítica

A constatação da formação de AsH_3 não é uma garantia de mineralização completa da arsenobetaina pelo processamento fotocatalítico, uma vez que poderia se originar (mesmo que em uma hipótese pouco provável) de alguma espécie intermediária da fotodegradação, desde que suscetível à formação de hidreto. Na literatura é bem estabelecido que alguns compostos orgânicos de arsênio, tais como o MMA e DMA, cujas estruturas são apresentadas na Figura 11, são convertidos nos seus respectivos hidretos, porém com cinética mais lenta que a das espécies inorgânicas As(III) e As(V) (CARRERO et al., 2001; SHRAIM et al., 1999). Portanto, para maior compreensão de possíveis subprodutos obtidos pós-tratamento da Asb, análises exploratórias da solução tratada foram realizadas com a utilização da técnica de espectrometria de massas.

Primeiramente, a fim de obter as melhores condições para obtenção de uma relação sinal/ruído satisfatória, recorreu-se à técnica de MRM (Multiple Reactions Monitoring), aplicada ao monitoramento das transições obtidas pelo íon precursor selecionado, com a otimização de todos os parâmetros envolvidos para a melhora da sensibilidade em função das fragmentações resultantes. Após seleção do íon precursor (no caso a razão $m/z=179$ correspondente à molécula de Asb), parâmetros relacionados à energia necessária para colidir e fragmentar a molécula-alvo e identificar os produtos formados foram mensurados. As condições satisfatórias para a produção de íons na fonte de ionização por *electrospray*, a partir de uma solução de Asb $75 \mu\text{g.L}^{-1}$ em arsênio, foram: fluxo do gás de arraste no processo de nebulização de 11 L/min, temperatura do gás de arraste de 140°C , pressão de

nebulização de 7 psi, potencial aplicado na saída do capilar de 4500 V e injeção hidrodinâmica de amostra por 20 segundos sob pressão de injeção de 10 mbar.

As razões $m/z=120$, $m/z=105$, $m/z=103$ e $m/z=75$ foram obtidas depois de aplicadas as energias de colisão (CE) de 20 eV, 28 eV, 36 eV e 68 eV, respectivamente, necessárias para ruptura das ligações da molécula precursora. Por exemplo, aplicando-se uma energia de colisão correspondente a uma diferença de potencial de 20 eV, ocorre a primeira clivagem da molécula de Asb, sendo que a redução de 179 para 120 na relação m/z pode ser atribuída à saída do grupamento (CH_2COOH) com $m/z=59$, pela clivagem entre as ligações arsênio-carbono. Com o aumento gradativo de energia, ao se alcançar 28 eV, uma nova ruptura acontece, com redução de m/z de 120 para 105, correspondente à saída de um grupamento metila ($-\text{CH}_3$), com $m/z = 15$, também ligado diretamente ao átomo de arsênio, com subsequente formação de um grupo vinila, que pode justificar o aparecimento do fragmento $m/z=103$ após a aplicação de 36 eV. A clivagem completa dos grupamentos ligados diretamente ao átomo de arsênio, que, isoladamente, apresenta razão $m/z=75$, ocorre após aplicação de energia correspondente a CE = 68 eV. Porém, vale ressaltar que os fragmentos obtidos da solução de arsenobetaina introduzida no espectrômetro de massa mediante ionização por *electrospray* não necessariamente correspondem aos possíveis subprodutos formados em solução durante a irradiação (com ou sem fotocatalisador).

Nas Figura 25a e 25b pode-se observar a corrente iônica total (TIC) e os sinais dos fragmentos mencionados, obtidos por MRM antes de depois da irradiação por 10 minutos de uma solução de Asb $75 \mu\text{g.L}^{-1}$ (em arsênio) na ausência de TiO_2 e sem ajuste do pH.

Figura 25: Análise MRM (A) da corrente iônica total (TIC) e (B) dos fragmentos de massa obtidos a partir do íon precursor, após fotodegradação da arsenobetaina na ausência de TiO_2 . (A-a): Solução de Asb $75 \mu\text{g.L}^{-1}$ em arsênio sem irradiação UV e (A-b) após irradiação por 10 minutos. (B-a): Razão $m/z = 120$ obtido sem UV e após UV por 10 min; (B-b): Razão $m/z = 105$ para 0 e 10 minutos de UV; (B-c): Razão $m/z = 103$ para 0 e 10 minutos de UV; (B-d): Razão $m/z = 75$ para 0 e 10 minutos de UV. Temperatura interna do reator fotocatalítico: 28°C ; potencial aplicado na saída do capilar: 4500 V; temperatura do gás de arraste: 140°C ; fluxo de gás de arraste: 11 L/min; pressão de nebulização: 7 psi; tempo de injeção da amostra: 20 segundos com pressão de 10 mbar.

Em ambos os modos de detecção observa-se redução do sinal a aproximadamente 15% do valor inicial após 10 minutos de irradiação da amostra. Cabe assinalar que, no modo MRM, o detector é “seletivo” apenas à presença do íon precursor selecionado ($m/z=179$), ignorando qualquer outra espécie da solução que resulte em valor de massa/carga diferente. Portanto, para a solução sem tratamento UV, o valor de TIC apresenta abundância do sinal elevada, caracterizada pela presença de arsenobetaina na solução. Já para a solução submetida ao tratamento somente por irradiação UV durante 10 minutos, é notável a redução na concentração de arsenobetaina remanescente.

Nos estudos exploratórios por MRM, a alteração do meio reacional pela adição de NaOH 10 mmol.L⁻¹ não se mostrou necessária, em razão da ausência de TiO₂ na amostra analisada (o que afasta a ocorrência de adsorção de arsênio no semiconductor) e da mudança da espécie monitorada (agora direcionada para a detecção de Asb). Demonstrada a redução do sinal frente ao tratamento empregado, variou-se o tempo de irradiação entre 5 e 30 minutos para determinar o período requerido para a supressão completa do sinal referente à arsenobetaina. Como se verifica na Figura 26, após 15 minutos, a concentração inicial de Asb 75 µg.L⁻¹ fica reduzida a 1/10 e após 30 minutos não há mais sinal detectável de Asb remanescente.

Figura 26: Análise MRM da corrente iônica total (TIC) referente a fotodegradação da arsenobetaina em função do tempo, na ausência de TiO₂. (A): Registro obtido para uma solução de Asb 75 µg.L⁻¹ em arsênio, sem irradiação, (B) após 5 minutos, (C) 10 minutos, (D) 15 minutos, (E) 30 minutos de irradiação UV; temperatura interna do reator: 28 °C. Para o sistema ESI-MS foram utilizadas as mesmas condições apresentadas na Figura 25.

Para averiguar a decomposição fotocatalítica da Asb na presença de TiO_2 , efetuou-se sequência de experimentos similar à anterior com solução de Asb 75 mg.L^{-1} em meio a suspensão de TiO_2 250 mg.L^{-1} e sem adição de NaOH para elevação do pH. Antes da introdução no espectrômetro de massa, filtrou-se a solução irradiada para remover as partículas de TiO_2 , com diâmetro superior ao dos poros do filtro de $0,45 \text{ }\mu\text{m}$, cujo resultado é apresentado na Figura 27.

Figura 27: Análise MRM da corrente iônica total (TIC) referente à fotodegradação da arsenobetaina em função do tempo, na presença de TiO_2 . (A): Registro obtido para uma solução de Asb $75 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$ em arsênio sem irradiação, (B) após 5 minutos, (C) 10 minutos, (D) 15 minutos, (E) 30 minutos de irradiação UV; temperatura interna do reator: $28 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Para o sistema ESI-MS foram aplicadas as mesmas condições apresentadas na Figura 25.

O gráfico revela a supressão do sinal de corrente iônica total após um tempo de exposição de 5 minutos, comprovando a aceleração da degradação da Asb na presença do fotocatalisador. Conforme discutido, os radicais $\text{OH}^{\bullet}$ formados durante a etapa de ativação do semicondutor contribuem significativamente para a rápida degradação da molécula, aliado à oxidação direta das lacunas expostas na ativação

do semicondutor e, portanto, caracterizada pela total supressão do TIC em apenas 5 minutos de irradiação. Porém, o resultado apenas comprova o desaparecimento da molécula de Asb em 5 minutos, sem informar sobre os produtos. Na Figura 24, sob condições similares, ao menos 10 minutos de fotocatalise foram necessários para que 90% do As fosse recuperado como AsH_3 , fazendo crer que a redução do sinal da Asb seja atribuída, por exemplo, à formação de uma espécie intermediária (ocasionada pelo rompimento de alguma ligação da molécula) que difere do íon precursor ($m/z = 179$) e, portanto, não sendo passível de detecção. O aparecimento de um segundo pico de menor intensidade, ilustrado na Figura 27, é justificado pelo efeito de partição da arsenobetaina, ocasionado pela presença de nanopartículas de TiO_2 (~20 nm, quando não há coalescência) que atravessaram o filtro utilizado, com 0,45 μm de diâmetro médio de poro.

Visando a compreensão da via de degradação do sistema-modelo utilizado, um estudo exploratório foi realizado para investigar eventuais subprodutos de decomposição gerados na etapa fotocatalítica. Partindo-se de uma solução de Asb 1 mg.L^{-1} em arsênio, preparada em água deionizada na ausência de TiO_2 , comparou-se, na Figura 28, os espectros de massa antes e depois da irradiação. A varredura foi limitada à faixa de massa de $m/z = 150$ e $m/z = 250$, com sistema de detecção configurado para a determinação de espécies catiônicas presentes em solução (modo positivo). Os parâmetros utilizados na otimização da fonte de ionização foram os mesmos aplicados ao modo de MRM. O valor correspondente ao branco foi registrado inicialmente, sendo posteriormente subtraído ao gráfico. Para avaliar com maior controle e corrigir eventuais mudanças na produção de íons ocorridas na fonte de ionização, cafeína $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ foi adicionada à amostra como padrão interno antes da injeção no espectrômetro. A cafeína apresenta baixo ponto de ebulição;

sua rápida volatilização facilita a eliminação, evitando problemas relacionados à contaminação da fonte de ionização.

Figura 28: Espectro de varredura obtido sem irradiação (linha contínua) e após irradiação UV por 30 minutos (linha tracejada) para fotodegradação da arsenobetaína na ausência de TiO_2 . (a): Razão $m/z = 179$ referente a uma solução de Asb 1 mg.L^{-1} em arsênio; (b): Razão $m/z = 195$ referente a uma solução de cafeína $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ utilizada como padrão interno; (c): Razão $m/z = 201$ (agregado de Asb com o íon Na^+ ($178 + 23 = 201$)); (d): Razão $m/z = 218$ (agregado de cafeína com o íon Na^+ ($195 + 23 = 218$)). Para o sistema ESI-MS, foram aplicadas as mesmas condições apresentadas na Figura 25.

No espectro referente à solução não submetida ao tratamento fotocatalítico, observa-se um pico de razão $m/z = 179$, cuja abundância relativa de aproximadamente 7000 C/s (contagens por segundo) confirma a presença da molécula da Asb, e outro pico em $m/z = 195$, proveniente da cafeína (padrão interno). Os picos de $m/z = 201$ e $m/z = 218$ representam, respectivamente, agregados de sódio com a arsenobetaína e a cafeína, sendo o metal alcalino originário da fonte de ionização. No espectro da alíquota de solução irradiada por 30 minutos, observa-se o desaparecimento do sinal para a razão $m/z = 179$ (curva

pontilhada), persistindo o pico do padrão (cafeína) em $m/z = 195$, resultado que confirma a fotodegradação da Asb pelo tratamento efetuado.

Apesar das diferenças quanto ao método de degradação aplicado, a investigação dos subprodutos formados durante a decomposição da arsenobetaina mediada por zeólitas naturais, com identificação simultânea dos subprodutos utilizando ICP-MS e ESI-MS após separação cromatográfica realizada por Mattusch (MATTUSCH et al., 2008) forneceu um indicativo plausível dos possíveis fragmentos de massas encontrados no espectro de varredura pós-etapa fotocatalítica. Porém, nos ensaios exploratórios realizados nesta dissertação, não foi possível confirmar a presença de tais intermediários, em razão da dificuldade em limpar suficientemente a fonte de ionização para poder distinguir do registro do branco os fragmentos de massa provenientes do íon precursor.

Em um experimento exploratório de registro do espectro de massas no modo negativo (específico para a análise de espécies aniônicas) para a mesma solução tratada, notou-se um sinal aparentemente superior ao do branco na razão $m/z = 141$, indicativo da presença da espécie inorgânica $H_2AsO_4^-$ (referente ao As(V)). Devido às condições desfavoráveis do espectro e à falta de um padrão interno apropriado para a análise de espécies aniônicas, é preciso aguardar a realização de estudos futuros mais conclusivos, ficando evidenciado o potencial da espectrometria de massas também com ionização por *electrospray* modo negativo para a pesquisa da degradação fotolítica e fotocatalítica da arsenobetaina e de outros compostos.

4. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Demonstrou-se que a fotocatalise heterogênea com TiO_2 em suspensão possibilita a degradação de compostos orgânicos de arsênio, em especial, um composto tão refratário a tratamentos convencionais como a arsenobetaina. Tanto a velocidade como a extensão da digestão fotocatalítica foi bem superior à da fotólise por simples irradiação com UV. Trata-se de alternativa promissora quando se visa a determinação de arsênio total em baixas concentrações por meio da técnica de espectroscopia de absorção atômica precedida de derivatização química por geração de hidretos.

Estudos preliminares utilizando a voltametria como técnica de detecção e o sistema-modelo Cd(II) -EDTA evidenciaram a eficiência fotocatalítica do protótipo de fotodigestor simplificado construído no laboratório com base em modelos anteriores. Observou-se recuperação plena da onda voltamétrica de redissolução após 4 minutos de irradiação do quelato de Cd(II) com EDTA (em excesso). Para tanto, não podia ser usado tampão Ac^-/HAc como eletrólito devido à sua adsorção e competição com o quelato pelas lacunas formadas no semicondutor irradiado) durante a etapa fotocatalítica. Das duas configurações de tratamento avaliadas (uso da serpentina com solução impulsionada por uma bomba peristáltica e a utilização de cubetas de quartzo em regime de batelada), escolheu-se a segunda, por ser mais simples e compatível com a geração de hidretos operada por injeção manual da solução tratada, mesmo sem oferecer maiores benefícios quanto à eficiência fotocatalítica.

As primeiras aplicações fotocatalíticas para o novo sistema-modelo da Asb mostraram-se promissoras, pois foi possível obter melhora considerável na recuperação com estudos mais específicos direcionados à minimização, em meio

alcalino, da alta capacidade adsortiva do arsênio inorgânico na superfície do semicondutor. A avaliação de parâmetros intrínsecos ao processo fotocatalítico, como a massa de catalisador aplicada, a concentração do substrato de interesse, a influência de O_2 como *scavenger* de elétrons, além de variáveis relacionadas a formação do hidreto volátil, como concentração de $NaBH_4$, concentração de HCl e temperatura de atomização, permitiu definir condições satisfatórias para o procedimento analítico completo.

A espectrometria de massa com ionização por *electrospray* permitiu comprovar a degradação da arsenobetaina de forma mais rápida na presença do fotocatalisador, quando comparada à condição de irradiação na sua ausência. Experimentos exploratórios de detecção de possíveis subprodutos intermediários ou finais de decomposição da Asb durante a etapa fotocatalítica não foram conclusivos.

Como perspectivas futuras, destacam-se: (i) miniaturização do reator fotocatalítico estacionário ou em fluxo, dada a demanda de somente 100 μL de amostra digerida para cada injeção no gerador de hidretos; (ii) melhor aproveitamento da radiação emitida por lâmpada de vapor de mercúrio de menor potência, bem como avaliação da sua substituição por um arranjo de LEDs de UV; (iii) melhor compreensão da influência de interferentes presentes tanto na etapa fotocatalítica, como no processo de formação de hidretos, visando futura aplicação em amostras reais; (iii) investigação de espécies adicionais de arsênio, bem como de outros metais e semimetais conversíveis em hidretos voláteis, com avaliação da possibilidade de especiação do estado de oxidação.

5. REFERÊNCIAS

- ABDULLAH, M.; LOW, G. K. C.; MATTHEWS, R. W. *J. Phys. Chem.*, v. 94, p. 6820, 1990.
- ACTERBERG, E. P.; VAN DEN BERG, C. M. G. *Anal. Chim. Acta*, v. 291, p. 213, 1993.
- AMOS, M. D.; WILLIS, J. B. *Spectrochim. Acta*, v. 22, p. 1325, 1966.
- ANAWAR, H. Md. *Talanta*, v. 88, p. 30, 2012.
- ARTKLA, S.; KIM, W.; CHOI, W.; WITTAYAKUN, J. *Appl. Catal. B: Environmental*, v. 91, p. 157, 2009.
- BACCARO, A. L. B.; GUTZ, I. G. R. *Electrochem. Commun.*, v. 31, p. 28, 2013.
- BERANEK, R. *Adv. Phys. Chem.*, 2011.
- BISSON, M.; BARON, M. M. V.; SCHINDELIN, A. J.; FRIMMEL, F. H. *Chemosphere*, v. 44, p. 751, 2001.
- BRAMAN, R. S.; JUSTEN, L. L.; FOREBACK, C. C. *Anal. Chem.*, v. 44, p. 2195, 1972.
- CAMPBELL, A. D. *Pure Appl. Chem.*, v. 64, p. 227, 1992.
- CAMPOS, M. L. A. M.; MELLO, L. C.; ZANETTE, D. R.; SIERRA, M. M. S.; BENDO, A. *Quím. Nova*, v. 24, p. 257, 2001.
- CAMPOS, M. L. A. M.; BENDO, A.; VIEL, F. C. *Quím. Nova*, v. 25, p. 808, 2002.
- CARRERO, P.; MALAVÉ, A.; BURGUERA, J. L.; BURGUERA, M.; RONDÓN, C. *Anal. Chim. Acta*, v. 438, p. 195, 2001.
- CARVALHO, L. M.; SPEGLER, C.; GARMATZ, J. C.; NASCIMENTO, P. C.; BOHRER, D.; DEL-FABRO, L.; RADIS, G.; BOLLI, A. A.; GARCIA, S. C.; MORO, A. M.; ROSA, M. B. *Quím. Nova*, v. 31, p. 1336, 2008.
- CAVICCHIOLI, A. *Desenvolvimento de metodologia analítica para metais pesados em águas, baseada em sistema integrado de fotomineralização, desoxigenação e determinação voltamétrica em fluxo*. 2002. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- CAVICCHIOLI, A.; GUTZ, I. G. R. *Anal. Chim. Acta*, v. 445, p. 127, 2001.
- CAVICCHIOLI, A.; GUTZ, I. G. R. *Quím. Nova*, v. 26, p. 913, 2003.
- CONNELL, D. *Search*, v. 17, p. 27, 1986.

- CHU, R. C.; BARRON, G. P.; BAUMGARNER, P. A. *Anal. Chem.*, v. 44, p. 1476, 1972.
- CULLEN, W. R.; REIMER, K. *Chem. Rev.*, v. 89, p. 713, 1989.
- DANIEL, D.; GUTZ, I. G. R.; *Electrochem. Commun.*, v. 9, p. 522, 2007.
- DIXON, H. *Adv. Inorg. Chem.*, v. 44, p. 191, 1997.
- D'ULIVO, A.; DĚDINA, J.; MESTER, Z.; STURGEON, R. E.; WANG, Q.; WELZ, B. *Pure Appl. Chem.*, v. 83, p. 1283, 2011.
- D'ULIVO, A.; MESTER, Z.; STURGEON, R. E. *Spectrochim. Acta Part B*, v. 60, p. 423, 2005.
- DUTTA, P. K.; RAY, A. K.; SHARMA, V. K.; MILLERO, F. J. *J. Coll. Interface Sci.*, v. 278, p. 270, 2004.
- FRANCESCONI, K. A. *Pure Appl. Chem.*, v. 82, p. 373, 2010.
- FRIMMEL, F. H. *Environ. International*, v. 20, p. 373, 1994.
- GALVEZ, J. B.; RODRIGUEZ, S. M. *Solar Detox.*, 2003.
- GIL, S.; LAVILLA, I.; BENDICHO, C. *Anal. Chem.*, v. 78, p. 6260, 2006.
- GOLIMOWSKY, J.; GOLIMOWSKA, K. *Anal. Chim. Acta*, v. 325, p. 111, 1996.
- GUO, X.; STURGEON, R. E.; MESTER, Z.; GARDNER, G. J. *Anal. Chem.*, v. 75, p. 2092, 2003.
- HAAG, W.; HOIGNÉ, J. *Environ. Sci. Technol.*, v. 20, p. 341, 1986.
- HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W.; BAHNEMANNT, D. W.; *Chem. Rev.*, v. 95, p. 69, 1995.
- HOLAK, W. *Anal. Chem.*, v. 41, p. 1712, 1969.
- JIMENEZ, R. S.; DAL BOSCO, S. M.; CARVALHO, W. A. *Quím. Nova*, v. 27, n. 5, p. 734, 2004.
- KOLB, M.; RACH, P.; SCHÄFER, J.; WILD, A. *Frenesius J. Anal. Chem.*, p. 341, 1992.
- KRUG, F. J. *Métodos de Preparo de Amostras: Fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar*, 1. ed. rev., 2010.
- KRUG, F. J.; NOBREGA, J. A.; OLIVEIRA, P. V. *Apostila Cena USP - Parte 1*, 2004.
- KUMAR, A. R.; RIYAZUDDIN, P. *Trends Anal. Chem.*, v. 29, p. 166, 2010.
- LABORDA, F.; BARANGUAN, M.T.; BOLEA, E.; CASTILLO, J. R. *Spectrochim. Acta Part B*, v. 57, p. 797, 2002.

- LABORDA, F.; BOLEA, E.; CASTILLO, J. R. *Anal. Bioanal. Chem.*, v. 388, p. 743, 2007.
- LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. *Chem. Rev.*, v. 93, p. 671, 1993.
- LE'VOV, B. V. *Spectrochim. Acta Part B*, v. 39, p. 159, 1984.
- MATTUSCH, J.; MÖLLER, D.; GONZÁLEZ, M. P. E.; WENNRICH, R. *Anal. Bioanal. Chem.*, v. 390, p. 1707, 2008.
- MOLLER, A.; SCHOLZ, F. *Anal. Proceedings*, v. 32, p. 495, 1995.
- NARUKAWA, T.; KUROIWA, T.; INAGAKI, K.; TAKATSU, A.; CHIBA, K. *Appl. Organometal. Chem.*, v. 19, p. 239, 2005.
- NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. *Quím. Nova*, v.21, p. 69, 1998.
- NOMURA, C. S.; da SILVA, C. S.; OLIVEIRA, P. V. *Quím. Nova*, v. 31, p. 104, 2008.
- ROBBINS, W. B., CARUSO, J. A., *Anal. Chem.*, v. 51, p. 889, 1979.
- RYU, J.; CHOI, W. *Environ. Sci. Technol.*, v. 38, p. 2928, 2004.
- SHARMA, V. K.; SOHN, M. *Environ. Intern.*, v. 35, p.743, 2009.
- SHRAIM, A.; CHISWEL, B.; OLSZOWY, H. *Talanta*, v. 50, p. 1109, 1999.
- TAKASE, I.; PEREIRA, H. B.; LUNA, A.S.; GRINBERG, P.; CAMPOS, R. C. *Quím. Nova*, v. 25, p.1132, 2002.
- TAVARES, T. M.; CARVALHO, F. M. *Quím. Nova*, p. 147, 1992.
- XU, T.; CAI, Y.; O'SHEA, K. E. *Environ. Sci. Technol.*, v. 41, p. 5471, 2007.
- WATANABE, T.; HIRANO, S. *Arch. Toxicol.*, v. 87, p. 969, 2013.
- WELZ, B.; MELCHER, M. *Analyst*, v. 108, p. 213, 1983.
- WOLD, A., *Chem. Matter*, v. 5, p. 280, 1993.
- WÜRFELS, M.; JACKWERTH, E.; STÖPPLER, M. *Anal. Chim. Acta*, v. 226, p. 31, 1989.
- ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. *Quím. Nova*, v. 21, p. 319, 1998.