

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS - UNIFAL-MG

BIANCA SANTOS PINHEIRO

**AVALIAÇÃO DE NANOMATERIAIS (TiO<sub>2</sub>, ZnO) PARA A  
ESPECIAÇÃO DE As EMPREGANDO TÉCNICAS HIFENADAS  
(UV/PCVG-AAS)**

Alfenas/MG

2015

BIANCA SANTOS PINHEIRO

**AVALIAÇÃO DE NANOMATERIAIS (TiO<sub>2</sub>, ZnO) PARA A  
ESPECIAÇÃO DE As EMPREGANDO TÉCNICAS HIFENADAS  
(UV/PCVG-AAS)**

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da  
Universidade Federal de Alfenas, campus Alfenas, como  
parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em  
Química.

Área de concentração: Química Analítica

Orientador: Prof. Dr. Gian Paulo Giovanni Freschi

Alfenas/MG

2015

Pinheiro, Bianca Santos.

Avaliação de nanomateriais (TiO<sub>2</sub>, ZnO) para a especiação de As empregando técnicas hífenadas / Bianca Santos Pinheiro. -- Alfenas, 2015.

84 f. --

Orientador: Gian Paulo Giovanni Freschi  
Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Alfenas, 2015.

Bibliografia.

1. Arsênio. 2. Especiação química. 3. Nanopartículas. I. Freschi, Gian Paulo Giovanni. II. Título.

CDD: 543

BIANCA SANTOS PINHEIRO

**AVALIAÇÃO DE NANOMATERIAIS PARA A ESPECIAÇÃO DE As  
EMPREGANDO TÉCNICAS HIFENADAS (UV/PCVG-AAS)**

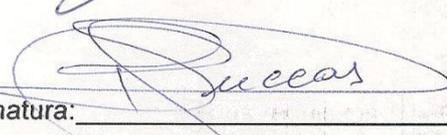
A banca examinadora abaixo assinada aprova o trabalho apresentado como parte dos requisitos para aprovação da defesa do curso de mestrado em Química da Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Analítica

APROVADA EM: 28/05/2015

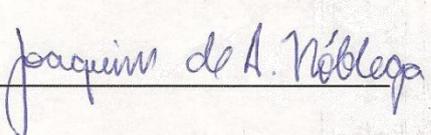
Prof. Dr. Gian Paulo Giovanni Freschi  
Instituição: Universidade Federal de Alfenas –  
UNIFAL-MG

Assinatura: 

Prof. Dr. Pedro Orival Luccas  
Instituição: Universidade Federal de Alfenas –  
UNIFAL-MG

Assinatura: 

Prof. Dr. Joaquim de Araújo Nobrega  
Instituição: UFSCAR

Assinatura: 

*Dedico este trabalho de mestrado a Deus e a todas as pessoas que amo e que são extremamente importantes em minha vida.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me concedido a vida, me abençoar sempre e colocar pessoas tão especiais em minha trajetória.

Aos meus pais Wilson e Neusa pelo enorme carinho, suporte, cuidado constante, que nunca pouparam esforços para tornar os meus sonhos possíveis, sempre apoiando em todas as decisões e buscando comigo esse sonho.

Ao Thiago que é meu grande amor, companheiro, que nunca me deixou desistir nas adversidades, colocando sempre na direção certa, acalmando com as palavras doces, ajudando a tomar as decisões, sua paciência ímpar, por ser meu maior incentivador, você foi e é especial para a realização desse sonho, se fazendo presente em todos os momentos, não poderia deixar de te agradecer e dizer: TE AMO!

Ao Professor Gian, pela orientação, ensinamentos, dedicação, me proporcionando grandes desafios tanto na área da química analítica como na vida, sua enorme paciência em explicar as coisas mil vezes ao longo desses anos de convivência, sua amizade será para toda vida, a você minha admiração.

Aos meus primos Márcia e Maurício por terem tornado a minha estadia em Poços mais agradável, fazendo me sentir em casa, meu eterno agradecimento e admiração por vocês.

Aos meus familiares: irmãos, cunhadas, sobrinhos, sogros Luiz e Márcia, padrinho e madrinhas, tios (as), primos (as), amigos (as) que de alguma forma contribuíram para esse sonho.

As “MENINAS” (Karina, Gabriele, Lissara, Carla) que mesmo distantes torcem por mim, incentivam, vocês são o presente que a graduação me trouxe.

A Luana Giusto, pela amizade, por sempre estar pronta a ajudar e ouvir, sempre com seu jeito meigo e carinhoso.

A Isabela Carlini e Lia por serem essas amigas tão especiais e queridas.

Aos meus amigos da Pós- Graduação em Química, pelo companheirismo.

A Luana Gimenes que tive o prazer de conviver e tornar amiga, sempre me ajudando.

A Clarissa que mesmo por pouco tempo de convivência em Poços, se tornou uma grande amiga.

Aos meus colegas de laboratório e aos que passaram pelo LECA: Ailton, Bárbara, Jeferson, Carolina, Leticia, Larissa, Vinícius, André, Jessica, Carmem, Rachel, Juliana pelos momentos que passamos juntos, risadas, conversas e a ajuda para que trabalho fosse possível.

Aos professores e funcionários na Unifal- MG (Poços de Caldas), pelos ensinamentos, por todo o auxílio e disposição para que o trabalho fosse realizado.

Aos professores Tânia Regina Giraldi e Pedro Orival Luccas pelos equipamentos, reagentes e ensinamentos durante todo o trabalho.

A Capes, pela bolsa concedida.

A Unifal-MG por disponibilizar este mestrado.

A todos que de alguma maneira colaboraram para realização desse sonho e trabalho, muito obrigada.

“O êxito da vida não se mede pelo que você conquistou,  
mas pelas dificuldades que superou no caminho.”

Abraham Lincoln

## RESUMO

Embora a necessidade de se determinar elementos em baixas concentrações esteja clara, informações sobre a mobilidade, a biodisponibilidade e o impacto desses elementos no ecossistema são tão ou mais importantes que a análise total dos mesmos. O monitoramento de espécies de As no ecossistema vem sendo foco de interesse de inúmeras pesquisas, visto que são empregados como matéria prima de vários produtos industriais, como fungicidas e herbicidas. Devido à alta toxicidade desses compostos, capacidade de bio-acumulação, características mutagênicas e carcinogênicas, a presença e/ou ausência desses compostos necessita ser corretamente estudada e monitorada, por meio de técnicas eficientes para a especiação química, na grande maioria das vezes, em baixas concentrações. Desta forma, o presente trabalho avalia a eficiência do processo de fotocatalise heterogênea para a especiação de As em água, sedimento e plantas. O emprego de sistemas fotocatalíticos para a geração de hidretos (PCHG) usando óxido de metais, como semicondutores ( $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZnO}$ ) para a redução e geração de hidretos, a partir de diferentes formas de As, tem se mostrado promissor e foi avaliado no processo de pré-redução e geração dos hidretos. Os principais parâmetros para a geração de hidretos, como concentração de tetraborohidreto de sódio 0,4-2,0% ( $\text{m.v}^{-1}$ ), vazão de gás de arraste  $0,05 \text{ mL.min}^{-1}$  e quantidade de ácido clorídrico 2,0-30% ( $\text{v.v}^{-1}$ ) foram estudados. Outros ácidos inorgânicos (fosfórico e nítrico) e orgânicos (acético, oxálico e fórmico) foram avaliados no sistema para a geração de hidretos. Diferentes formas de As foram avaliadas para a geração de hidretos [As(III), As(V) e dimetilarsênio (DMA)], o que demonstrou a necessidade de um processo mais completo e eficiente para a geração visando a especiação química. As melhores condições para geração de hidretos: tetrahydroborato de sódio [0,8 % ( $\text{m.v}^{-1}$ ); 0,5% ( $\text{m.v}^{-1}$ ) NaOH], o ácido HCl 2,0 % ( $\text{v.v}^{-1}$ ), linearidade da curva ( $r = 0,99903$ ) e sensibilidade (coeficiente angular de 0,00747), vazão do gás de arraste  $0,025 \text{ mL minutos}^{-1}$ . O sistema de PCHG tem suas melhores condições para cada espécie: tetrahydroborato de sódio [0,8 % ( $\text{m.v}^{-1}$ ); 0,5% ( $\text{m.v}^{-1}$ ) NaOH], ácido HCl 2,0 e 10 % ( $\text{v.v}^{-1}$ ), para o fotocatalisador de  $\text{TiO}_2$  a massa de  $0,02 \text{ g L}^{-1}$  pH 4 e para o fotocatalisador  $\text{ZnO}$ ,  $0,06 \text{ g L}^{-1}$  e ambos fotocatalisadores com ácido fórmico de 2 e 8 % ( $\text{v.v}^{-1}$ ) de acordo com a espécie a ser determinada, linearidade da curva ( $r = 0,99745$ ) e sensibilidade (coeficiente angular de  $1,71 \times 10^{-3}$ ;  $1,44 \times 10^{-3}$ ;  $2,28 \times 10^{-3}$ ), para as espécies As(III), As(V), DMA) respectivamente, vazão do gás de arraste  $0,025 \text{ mL minutos}^{-1}$ .

Palavras-chave: PCHG. Arsênio. Especiação química. Amostras ambientais.

## ABSTRACT

Although the need to analyze elements at low concentrations is clear, information on mobility, bioavailability and the impact of these elements in the ecosystem are equally or more important than the overall analysis. The monitoring of the species in the ecosystem has been the focus of interest of numerous studies, since they are used as raw material for various industrial products such as fungicides and herbicides. Due to the high toxicity of these compounds, ability to bio-accumulate, mutagenic and carcinogenic properties, the presence and / or absence of these compounds need to be properly studied and monitored through efficient techniques for the chemical speciation, in most cases, in low concentrations. Thus, the present study evaluates the efficiency of the heterogeneous photocatalysis process for the speciation of As in water, sediment and plants. The use of photocatalytic systems for the generation of hydrides (PCHG) using metal oxide, such as semiconductor ( $\text{TiO}_2$ , and  $\text{ZnO}$ ) and to reduce the generation of hydrides from the different forms, have shown promise and been reported in the pre-reduction and the generation of hydrides. The main parameters for the generation of hydrides such as sodium borohydride concentration of 0.4-2.0% (MV-1), carrier gas flow rate  $0.05 \text{ mL min}^{-1}$  and the amount of hydrochloric acid 2.0 30% (w-1) were studied. Other inorganic acids (nitric and phosphoric) and organic (acetic, formic and oxalic acid) were assessed in the system for the generation of hydrides. Different forms were evaluated for the generation of hydrides [As (III) As (V) and dimetilarsênio], demonstrating the need for a more complete and efficient process for generating targeting the chemical speciation. The best conditions for hydride generation: sodium tetraborohidreto [0,8% (mv-1); 0.5% (MV-1) NaOH], the acid HCl 2.0% (w-1), the curve linearity ( $r = 0.99903$ ) and sensitivity (slope of 0.00747), gas flow drag  $0.0025 \text{ mL.minutes}^{-1}$ . The PCHG system has its best conditions for each species: sodium tetraborohidreto [0.8% (mv-1); 0.5% (MV-1) NaOH], 2.0 HCl acid and 10% (w-1) for  $\text{TiO}_2$  photocatalyst mass  $0.02 \text{ g L}^{-1}$  pH 4 and  $\text{ZnO}$  photocatalyst  $0,06 \text{ g L}^{-1}$  both photocatalysts with formic acid of 2 to 8% (w-1) in accordance with the species to be determined), the curve linearity ( $r = 0.99745$ ) and sensitivity (slope of 0.00171; 0.00144; 0.00228), for the species As (III), As (V), DMA) respectively, the gas flow drag  $0.0025 \text{ mL.minutes}^{-1}$ .

Keywords: PCHG. Arsenic. Chemistry speciation. Environmental samples.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1-</b>	Fórmulas estruturais de diferentes formas de arsênio presente no meio ambiente.....	22
<b>Figura 2 -</b>	Esquema de aplicação da fotoquímica na química analítica e ambiental para a determinação de constituintes inorgânicos em baixas concentrações e especiação química.....	26
<b>Figura 3-</b>	Representação simplificada da geração do par elétron-lacuna na superfície do semicondutor.....	28
<b>Figura 4-</b>	Estrutura das fases de $\text{TiO}_2$ .....	32
<b>Figura 5-</b>	Estrutura das fases de $\text{ZnO}$ .....	33
<b>Figura 6-</b>	Esquema químico dos processos envolvidos no Método <i>Pechini</i> .....	37
<b>Figura 7-</b>	Síntese do $\text{ZnO}$ e seus tratamentos térmicos.....	38
<b>Figura 8-</b>	Fluxograma da síntese do pó do $\text{ZnO}$ pelo método de <i>Pechini</i> .....	39
<b>Figura 9-</b>	Síntese do $\text{TiO}_2$ e seus tratamentos térmicos.....	40
<b>Figura 10-</b>	Fluxograma da síntese do pó do $\text{TiO}_2$ pelo método de <i>Pechini</i> .....	41
<b>Figura 11-</b>	Separador gás-liquido do sistema de injeção para a geração dos hidretos.....	45
<b>Figura 12-</b>	Diagrama esquemático do sistema HG-FAAS.....	46
<b>Figura 13-</b>	Fotografia esquemática do sistema HG-FAAS.....	46
<b>Figura 14-</b>	Foto reator UV para a geração de hidretos em linha.....	48
<b>Figura 15-</b>	Diagrama esquemático do sistema UV/PCVG-FAAS.....	49
<b>Figura 16-</b>	Fotografia esquemática do sistema UV/PCVG-FAAS.....	49
<b>Figura 17-</b>	Difratograma de raio- X do semicondutor $\text{ZnO}$ .....	54
<b>Figura 18-</b>	Difratograma de raio- X do semicondutor $\text{TiO}_2$ .....	54
<b>Figura 19-</b>	Espectro de absorção de infravermelho (FTIR) para o semicondutor $\text{ZnO}$ .....	55
<b>Figura 20-</b>	Espectro de absorção de infravermelho (FTIR) para o semicondutor $\text{TiO}_2$ .....	55
<b>Figura 21-</b>	Influência da concentração de $\text{NaBH}_4$ no processo de geração de hidretos de As ( $20 \mu\text{g L}^{-1}$ ), empregando $\text{NaOH}$ 0,5% ( $\text{m.v}^{-1}$ ), vazão de Ar de $0,025 \text{ mL.min}^{-1}$ e 2% ( $\text{v.v}^{-1}$ ) $\text{HCl}$ .....	57
<b>Figura 22-</b>	Influência da vazão de gás Ar no sistema de geração de hidretos. A concentração de As ( $20 \mu\text{g L}^{-1}$ ), $\text{NaBH}_4$ [0,8% ( $\text{m.v}^{-1}$ )], $\text{NaOH}$ 0,5% ( $\text{m.v}^{-1}$ ), vazão de Ar de $0,025 \text{ mL min}^{-1}$ e 2% ( $\text{v.v}^{-1}$ ) $\text{HCl}$ foram mantidos constantes.....	58
<b>Figura 23-</b>	Influência da concentração de $\text{HCl}$ no sistema de geração de hidretos proposto para as diferentes formas de As [As(III), As(V) e DMA]. A concentração de As ( $20 \mu\text{g L}^{-1}$ ), $\text{NaBH}_4$ [0,8% ( $\text{m.v}^{-1}$ )], $\text{NaOH}$ , 5% ( $\text{m.v}^{-1}$ ) vazão de Ar de $0,025 \text{ mL.min}^{-1}$	

	formam mantidos constantes.....	59
<b>Figura 24-</b>	Influência da concentração de fotocatalisador no sistema proposto para espécie de As (III). As concentrações de As ( $50 \mu\text{g L}^{-1}$ ), $\text{NaBH}_4$ [0,8% (m.v <sup>-1</sup> )], NaOH 0,5% (m.v <sup>-1</sup> ), vazão de Ar de $0,025 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 2% (v.v <sup>-1</sup> ) HCl formam mantidos constantes.	61
<b>Figura 25-</b>	Influência de diferentes concentrações de HCl no sistema de fotocatalise proposto para espécie de As(III). A concentração de As ( $50 \mu\text{g L}^{-1}$ ), $\text{NaBH}_4$ [0,8% (m.v <sup>-1</sup> )], NaOH 0,5% (m.v <sup>-1</sup> ), vazão de Ar de $0,025 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ formam mantidos constantes.....	62
<b>Figura 26-</b>	Influência da concentração dos ácidos orgânicos no sistema de fotocatalise proposto para diferentes espécies de As [As(III), As(V) e DMA].....	64
<b>Figura 27-</b>	Estudo da massa do fotocatalisador $\text{TiO}_2$ no sistema de fotocatalise proposto para (a) diferentes espécies de As [As(III), As(V) e DMA] com 8% (v.v <sup>-1</sup> ) ácido fórmico empregando 2% (v.v <sup>-1</sup> ) HCl e (b) As(V) em 2% e 10% (v.v <sup>-1</sup> ) HCl. A concentrações de As ( $50 \mu\text{g L}^{-1}$ ), $\text{NaBH}_4$ [0,8% (m.v <sup>-1</sup> )], NaOH 0,5% (m.v <sup>-1</sup> ), vazão de Ar de $0,025 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ foram mantidas constantes.....	64
<b>Figura 28-</b>	Influência da concentração ácida e carregador no sistema de fotocatalise proposto para diferentes espécies de As [As(III), As(V) e DMA] em 2% (v. v <sup>-1</sup> ) HCl. Os outros parâmetros foram mantidos fixos: 8% (v.v <sup>-1</sup> ) ácido fórmico, $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de As, $\text{NaBH}_4$ [0,8% (m.v <sup>-1</sup> )], NaOH 0,5% (m.v <sup>-1</sup> ), vazão de Ar de $0,025 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .....	66
<b>Figura 29-</b>	Influência da concentração dos ácidos orgânicos no sistema de fotocatalise proposto para diferentes espécies de As [As(III), As(V) e DMA] a) acido acético e b) acido fórmico, ambas com 0,06 g de ZnO. Os outros parâmetros formam mantidos fixos: 8% (v.v <sup>-1</sup> ) ácido fórmico, $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de As, $\text{NaBH}_4$ [0,8% (m.v <sup>-1</sup> )], NaOH 0,5% (m.v <sup>-1</sup> ), vazão de Ar de $0,025 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e 2% (v.v <sup>-1</sup> ) HCl.....	68
<b>Figura 30-</b>	Estudo do efeito da massa do fotocatalisador ZnO no sistema de fotocatalise proposto para (a) diferentes espécies de As [As(III), As(V) e DMA] com 2% (v.v <sup>-1</sup> ) ácido fórmico empregando 2% (v.v <sup>-1</sup> ) HCl e (b) As(V) em 2% e 10% (v.v <sup>-1</sup> ) HCl. A concentração de As ( $50 \mu\text{g L}^{-1}$ ), $\text{NaBH}_4$ [0,8% (m.v <sup>-1</sup> )], NaOH 0,5% (m.v <sup>-1</sup> ), vazão de Ar de $0,025 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ foram mantidos constantes.....	69
<b>Figura 31-</b>	Influência dos pHs e carregador no sistema de fotocatalise proposto para diferentes espécies de As [As(III), As(V) e DMA] empregando como carregador solução a) 2% (v.v <sup>-1</sup> ) b)10% (v.v <sup>-1</sup> ) HCl e 0,06g de ZnO. Os outros parâmetros formam mantidos fixos: 2% (v.v <sup>-1</sup> ) ácido fórmico, $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de As, $\text{NaBH}_4$ [0,8% (m.v <sup>-1</sup> )], NaOH 0,5% (m.v <sup>-1</sup> ), vazão de Ar de $0,025 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .....	71
<b>Figura 32-</b>	Sinais de absorbância para $50 \mu\text{g L}^{-1}$ das diferentes espécies de As [As(III), As(V) e DMA] empregando as condições ótimas para cada espécie Os outros parâmetros forma mantidos fixos: 8% (v.v <sup>-1</sup> ) ácido fórmico, $\text{NaBH}_4$ [0,8% (m.v <sup>-1</sup> )], NaOH 0,5%	

(m.v<sup>-1</sup>), vazão de Ar de 0,0025mL.min<sup>-1</sup>, 0,06g de TiO<sub>2</sub> e 2% (v.v<sup>-1</sup>) para As(III),  
As(V) e DMA e 10% (v.v<sup>-1</sup>) HCl para As(V)..... 72

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1-</b>	Lista de alguns catalisadores existentes para a fotocatalise.....	30
<b>Tabela 2 -</b>	Sistema empregando a fotoquímica geração de vapor (PCVG) .....	34
<b>Tabela 3-</b>	Condições experimentais adotadas para especiação redox de arsênio por UV/PCHG-FAAS.....	47
<b>Tabela 4 -</b>	Locais de coletas das amostras ambientais.....	54
<b>Tabela 5-</b>	Influência da velocidade da bomba peristáltica no tempo de exposição ao reator.....	60
<b>Tabela 6-</b>	Melhores condições para a especiação de arsênio [As(III), As(V) e DMA]	72
<b>Tabela 7-</b>	Parâmetros de desempenho dos diferentes métodos para a especiação de As empregando o sistema otimizado.....	73
<b>Tabela 8-</b>	Extração e recuperação de As (III), As (V) e DMA em sedimento e plantas extraído com HCl 6,0 mol. L <sup>-1</sup> .....	74

## LISTA DE SIGLAS

AAS -	Espectrometria de Absorção Atômica
AsH <sub>3</sub> -	Arsina
BC -	Banda de condução
BV -	Banda de valência
CG -	Cromatografia Gasosa
CO <sub>2</sub> -	Dióxido de Carbono
CONAMA -	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CVG-AAS -	Geração de vapor químico acoplado com a espectrometria de absorção atômica
DMA -	Acido dimetilarsênico
FAAS -	Espectrometria de Absorção Atômica de Chama
FC -	Eletroforese Capilar
FIA -	Análise por Injeção em Fluxo
FOTO-CVG -	Fotoquímica Geração de Vapor
GFAAS -	Espectrometria de Absorção Atômica em Forno de Grafite
HCl -	Ácido clorídrico
HG -	Geração de Hidreto
HKL -	Índices de Miller
HG-FAAS -	Espectrometria de Absorção Atômica acoplada a Geração de Hidreto
HO -	Radical Hidroxila
HPLC-HG-AAS -	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplada a Geração de Hidreto e Espectrometria de Absorção Atômica
HPLC-HG-AFS -	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplada a Geração de Hidreto e Espectrometria de Fluorescência Atômica
HPLC-HG-ICPMS -	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplada a Geração de Hidreto e Espectrometria de Massa com Plasma acoplado Indutivamente

HPLC-IPCMS -	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplada a Espectrometria de Massa com Plasma acoplado Indutivamente
ICP -	Plasma acoplado Indutivamente
ICP-MS -	Espectrometria de Massa com Plasma acoplado Indutivamente
ICP-OES -	Espectrometria de Emissão Óptica com plasma acoplado Indutivamente
IUPAC -	International Union of Pure and Applied Chemistry
LAEQ -	Laboratório de Análise e Especificação Química
LC -	Cromatografia Líquida
MMA -	Ácido Monometilarsenico
MS -	Espectrometria de Massa
NaBH <sub>4</sub> -	Tetrahidroborato de Sódio
NaCl -	Cloreto de Sódio
NaOH -	Hidróxido de Sódio
OMS -	Organização Mundial da Saúde
P.A -	Pureza Analítica
PCHG -	Fotocatalítica Geração de hidretos
PFI -	Pré-evaporação com Injeção de Fluxo
POA -	Processo Oxidativo Avançado
THB-HG-AAS -	Espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos empregando tetraborato de sódio
TiO <sub>2</sub> -	Dióxido de Titânio
UV -	Ultravioleta
UV/TiO <sub>2</sub> -PCVG-FAAS -	Espectrometria de absorção atômica com fotocatalítica geração de vapor empregando semicondutor TiO <sub>2</sub>
UV/ZnO-PCVG-FAAS -	Espectrometria de absorção atômica com fotocatalítica geração de vapor empregando semicondutor ZnO
UV/PCHG-FAAS -	Espectrometria de absorção atômica com fotocatalítica geração de hidretos
ZnO -	Oxido de Zinco

## SUMÁRIO

1.	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	17
2.	<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	19
2.1	Especiação química.....	19
2.2	Especiação de Arsênio.....	21
2.3	Geração de Hidretos.....	23
2.4	Fotoquímica.....	25
2.5	Semicondutor (fotocatalisador).....	27
2.6	Nanomateriais.....	29
2.7	Dióxido de titânio (TiO <sub>2</sub> ).....	30
2.8	Dióxido de Zinco (ZnO).....	32
2.9	Determinação da Fotocatalítica Geração de Vapor (PCVG).....	33
3.	<b>OBJETIVOS</b> .....	35
4.	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	36
4.1	Síntese e caracterização dos catalisadores (semicondutores).....	36
4.1.1	<b>Soluções, reagentes e materiais</b> .....	37
4.1.1.1	Síntese ZnO.....	37
4.1.1.2	Síntese do TiO <sub>2</sub> .....	39
4.1.2	<b>Técnicas de caracterização</b> .....	41
4.1.2.1	Difração de raio-X por pó (DRXP).....	42
4.1.2.2	Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	42
4.2	Geração de hidretos convencional para a especiação química de As.....	43
4.2.1	<b>Soluções, reagentes e materiais</b> .....	43
4.2.2	<b>Instrumentação</b> .....	44
4.2.3	<b>Sistema de geração de hidretos em linha</b> .....	45
4.2.4	<b>Avaliação do sistema de geração, transporte e coleta de hidretos</b> .....	47
4.3	Otimização do sistema UV/PCHG-FAAS para a determinação de espécies de arsênio.....	48
4.3.1	<b>Sistema de fotocatalise empregado para a especiação de arsênio</b> .....	50
4.3.2	<b>Preparo das amostras</b> .....	50

4.3.3	<b>Método de adição e recuperação nas amostras</b> .....	52
5.	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	53
5.1	Síntese e caracterização de catalisadores (semicondutores).....	53
5.1.1	<b>Difração de raio-X por pó (DRXP)</b> .....	53
5.1.2	<b>Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</b> .....	55
5.2	Sistema de geração de hidretos para a especiação química.....	56
5.2.1	<b>Influência da concentração do redutor, NaBH<sub>4</sub></b> .....	56
5.2.2	<b>Influência da vazão do argônio no transporte do hidreto</b> .....	58
5.2.3	<b>Influência da concentração de carregador (HCl)</b> .....	59
5.3	Sistema fotocatalítico para a geração de hidretos (PCHG) visando à especiação de As.....	60
5.3.1	<b>Catalisador (fotoctalisador) TiO<sub>2</sub> nanoparticulado aplicado a PCHG</b> .....	61
5.3.1.1	Avaliação do emprego de ácidos orgânicos (doador de elétrons no sistema)....	63
5.3.1.2	Influência da concentração da suspensão de semicondutor no sistema UV/PCHG.....	64
5.3.1.3	Estudo do efeito da concentração ácida no processo fotocatalítico empregando o fotocatalisador TiO <sub>2</sub> .....	65
5.3.2	<b>Catalisador (fotoctalisador) ZnO nanoparticulado aplicado a PCHG</b> .....	67
5.3.2.1	Avaliação do emprego de ácidos orgânicos (doador de elétrons no sistema)....	67
5.3.2.2	Influência da concentração da suspensão de semicondutor no sistema UV/PCHG.....	69
5.3.2.3	Estudo do efeito da concentração ácida no processo fotocatalítico empregando o fotocatalisador ZnO.....	70
5.3.3	<b>Especiação de As em amostras ambientais empregando o sistema UV/PCHG-FAAS</b> .....	71
	<b>CONCLUSÃO</b> .....	75
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	76

## 1 INTRODUÇÃO

A natureza, a diversidade e a quantidade de substâncias químicas utilizadas pelo ser humano variam geograficamente. Estima-se, que aproximadamente 100 mil substâncias químicas estejam disponíveis comercialmente e cerca de 2 mil novas substâncias entrem no mercado a cada ano. As substâncias químicas que são introduzidas no ambiente, de forma natural ou antrópica, circulam no ecossistema e podem contaminar o ar que respiramos os alimentos que ingerimos e a água que bebemos. Com a crescente demanda por melhor controle do ambiente que habitamos, a química analítica tem um papel importante, interdisciplinar e cada vez mais abrangente.<sup>1</sup> Embora a necessidade de determinar elementos-traços esteja clara, informações sobre mobilidade, biodisponibilidade e o impacto desses elementos no sistema ecológico e nos organismos vivos, que compõem esse ecossistema, são tão ou mais importantes que a determinação dos teores totais.<sup>2,3</sup> O conhecimento das espécies químicas presentes em água, sedimento e plantas, além de proporcionar uma maior compreensão dos processos químicos e bioquímicos envolvidos, fornece informações mais completas e corretas sobre a toxicidade desses elementos no ecossistema, possibilitando uma maior eficiência no restabelecimento das funções hidrológicas e a conservação desse ambiente. Diferentes formas de um mesmo elemento podem estar relacionadas ao estado de oxidação, formas organometálicas, composição isotópica ou estado de complexação.<sup>4,5</sup> Para que a especiação química ocorra, é necessário o emprego de técnicas adequadas, as quais podem acarretar novos desafios e necessidades, dentre as quais podemos destacar à necessidade técnicas sensíveis, que forneçam informações da forma química, entre outros fatores. Assim, a etapa de pré-concentração se faz necessária, a fim de melhorar a eficiência do sistema de introdução das amostras, problema este associado às técnicas espectrométricas atômicas, as mais aplicadas para a determinação de elementos inorgânicos em baixas concentrações.<sup>6</sup>

Dentre os sistemas de pré-concentração conhecidos, a geração de hidretos (HG) se destaca e é uma das técnicas mais empregadas para melhorar a sensibilidade dos métodos espectrométricos atômicos. A geração de hidretos possibilita que, aproximadamente 95% do analito na amostra, seja introduzida no atomizador, resultando, assim, em uma melhora considerável da sensibilidade, fornecendo limites de detecção a nível traço e ultra traço, adequado para a especiação química.<sup>7</sup> Um novo sistema para a geração de hidretos vem sendo foco de estudos de vários grupos de pesquisa no mundo, a fotocatalítica geração de hidretos

(PCHG). Esse novo sistema melhora, significativamente, a eficiência do sistema de HG, e possibilita a geração de vapor, não apenas das espécies adequadas, como As(III) e Sb(III), mas também de outras espécies do mesmo elemento, como o As(V), Sb(V), além de espécies orgânicas. Desta forma, métodos promissores, empregando PCHG, associados a semicondutores nanoparticulados, estão sendo estudados para a especiação química de elementos geradores de hidretos, fornecendo excelentes resultados e assim, atraindo a atenção da comunidade científica.<sup>7, 8</sup>

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

A revisão bibliográfica relata especiação química, do arsênio, a geração de hidretos e fotoquímica, o princípio de um semiconductor e os nanomateriais utilizados neste trabalho, bem como a determinação da fotocatalítica geração de vapor.

### 2.1 Especiação química

A especiação refere-se à identificação e determinação das várias formas químicas de um mesmo elemento, presentes em uma determinada amostra, e à quantificação das mesmas, possibilitando a distinção entre as espécies mais ou menos tóxicas do elemento.<sup>9-11</sup> O termo especiação se origina da palavra latina espécies, foi utilizada pela primeira vez no ano de 1993, entretanto, apenas no ano de 2000 a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) definiu o termo em suas recomendações.<sup>12</sup> Diante dessas informações, a especiação de metais e semi-metais, em amostras ambientais é essencial, principalmente, quando se trata da bioquímica dos organismos e micro-organismos vivos. O monitoramento dessas diferentes formas possibilita uma avaliação mais correta da toxicidade, biodisponibilidade e acumulação desse elemento no ecossistema. Diferentes estudos que empregam a especiação de As, entre outros analitos, têm sido propostos em vários tipos de amostras, podendo-se destacar amostras ambientais, clínicas e alimentícias.<sup>13,14</sup>

A especiação química, mesmo sendo uma área relativamente nova em química analítica, teve um enorme avanço, nos últimos 20 anos. Entretanto, a eficiência do método depende de vários fatores, os quais são diferentes dos aplicados para a determinação total; dos quais se destacam a etapa de preparo de amostras, novos métodos de separação, técnicas sensíveis de detecção e, também, a disponibilidade de materiais de referência certificados.<sup>15</sup> Assim, um método adequado para a determinação das diferentes formas do analito baseia-se, fundamentalmente, na hifenação de técnicas de separação e detecção eficientes e no preparo adequado das amostras, muitas vezes, empregando técnicas alternativas. Dentre as técnicas de separação, as cromatográficas, como a cromatografia gasosa (GC), a cromatografia líquida (LC) e a eletroforese capilar (EC), se destacam, porém técnicas não cromatográficas como a análise por injeção em fluxo (FIA), a pré-evaporação com injeção em fluxo (PFI) e a geração

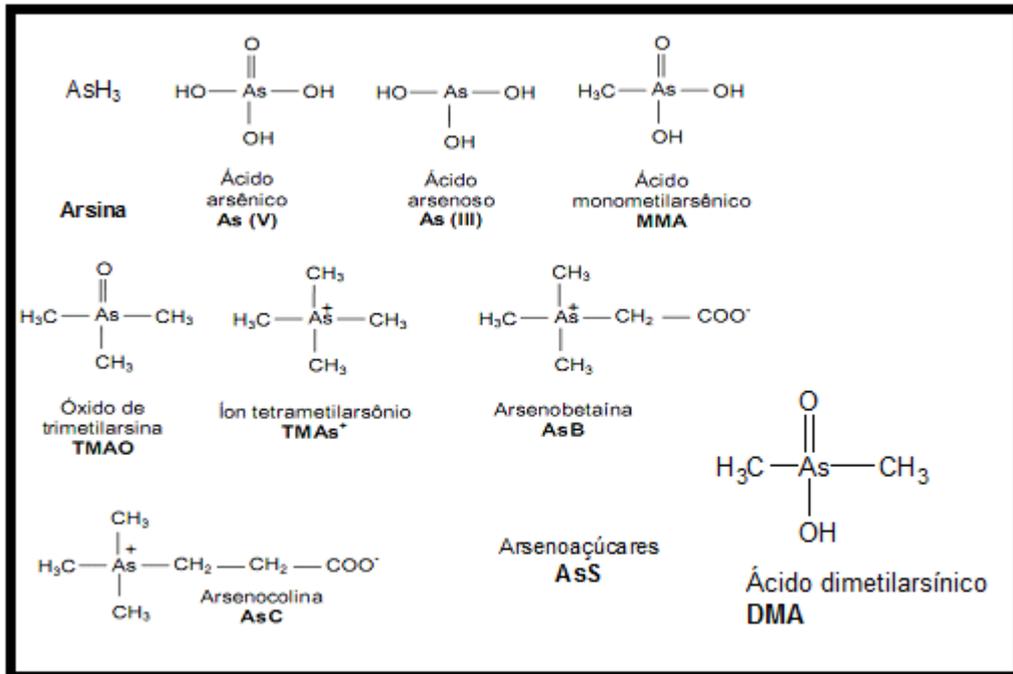
de hidretos (HG) têm se mostrado promissoras. Dentre as técnicas de detecção, as óticas, com destaque as atômicas, como a espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS) e em forno de grafite (GFAAS), a espectrometria de emissão óptica com plasma de argônio indutivamente acoplado (ICP OES) e, nos últimos anos, a espectrometria de massas com plasma de argônio indutivamente acoplado (ICP-MS), sendo esta, a mais amplamente empregada para a especiação química, têm fornecido resultados mais exatos e precisos, para a quantificação das diferentes formas químicas de um mesmo elemento.<sup>16-17</sup> Porém, as técnicas com plasma indutivamente acoplado (ICP) são bastante custosas, principalmente quando hifenadas, uma vez que trabalham de forma contínua e com um tempo relativamente longo, necessitam de um consumo elevado de argônio, o que encarece, consideravelmente, o procedimento. Este fato torna-se mais determinante quando determina-se diferentes formas de, apenas, um elemento. Uma alternativa mais simples e menos custosa para a determinação é a espectrometria de absorção atômica em chama, por possuir alta seletividade, razoável sensibilidade, boa robustez e baixo custo relativo.<sup>17</sup>

Dentre as técnicas para a separação, as técnicas não cromatográficas, podem ser empregadas para a especiação química de diferentes elementos, porém fornecem poucas informações das formas orgânicas do analito. Uma alternativa interessante é o emprego de sistemas cromatográficos, como os de análise por injeção em fluxo, visto que são mais baratos, são relativamente simples e possuem em alguns casos, bons limites de detecção quando hifenados às técnicas de espectrometria atômica. Sistemas empregando análise por injeção em fluxo (FIA), acoplados a detectores espectrométricos, como a FAAS, são encontrados, em grande quantidade, na literatura, contudo, possuem interferências severas, quando aplicados à especiação, e baixa eficiência de separação; além de baixa sensibilidade relativa ( $\text{mg.L}^{-1}$ ). Melhorias na sensibilidade e na seletividade podem ser obtidas empregando sistemas de pré-concentração.<sup>17</sup> Uma alternativa bastante usada para esse fim é o emprego da geração de hidretos (HG), por possibilitar a pré-concentração dos elementos e a eliminação da matriz, além da possibilidade do emprego de forma contínua, o que favorece a hifenação com outras técnicas de separação, como a cromatografia.<sup>18</sup>

## 2.2 Especificação de Arsênio

O arsênio (As) é encontrado na natureza em diferentes formas, as espécies inorgânicas e orgânicas, estas formas ocorrem naturalmente no meio ambiente, o intemperismo de rochas é uma das principais fontes naturais de arsênio inorgânico. Órgãos reguladores estabelecem um valor máximo de concentração de As em águas para o consumo humano e contaminação das águas, sendo o valor permitido pela OMS de  $10\mu\text{g. L}^{-1}$ , a União Europeia adota o uma valor igual ou inferior a  $10\mu\text{g L}^{-1}$ , nos Estados Unidos (EPA-USA) e no Brasil (CONAMA) definiram o mesmo valor.<sup>54</sup> As formas inorgânicas, como ácido arsenioso e ácido arsênico, apresentam alta toxicidade, sendo facilmente absorvidas pelo organismo, dependendo da solubilidade, pH e fórmula química. Essas diferentes formas podem ser encontrados em processos químicos, como o uso de fertilizantes em água, solo, entre outros produtos. Os compostos de arsênio apresentam uma ordem de toxicidade bem definida arsina  $[(\text{AsH}_3)] >$  arsenioso  $[\text{As(III)}] >$  arsênico  $[\text{As(V)}] >$  ácidos alquil-arsênicos  $>$  compostos de arsênio  $>$  arsênio elementar, figura 1. Dentre as formas mais comum de arsênio, o ácido arsenioso é, aproximadamente, 60 vezes mais tóxico que o ácido arsênico e ambas as formas tem efeitos carcinogênicos. Entretanto, compostos orgânicos de As, como a arsenobetaina e a arsenocolina não apresentam toxicidade significativa.<sup>19</sup>

Figura 1 – Fórmulas estruturais de diferentes formas de arsênio presente no meio ambiente.



Fonte: Original DUARTE, 2006<sup>20</sup>, com acréscimo de fórmulas químicas

O arsênio tem sido muito estudado, em diferentes áreas da ciência, devido ao seu elevado risco de contaminação. Alguns métodos são capazes de identificar e quantificar várias formas químicas de um mesmo elemento, em diferentes concentrações, esses métodos são empregados para especificação química. Dentre os métodos empregados para a especificação, o emprego de técnicas combinadas, também denominadas como técnicas hífenadas, têm se destacado, recentemente, devido à possibilidade de separação, das diferentes formas de um mesmo elemento, como por exemplo, as técnicas cromatográficas; as quais podem ser hífenadas as técnicas espectrométricas, atuando como detectores específicos. Diversos tipos de hífenações podem ser realizados, entre essas famílias de técnicas como, por exemplo, cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente e geração de hidretos (HPLC-HG-ICPMS), cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (HPLC-ICPMS), cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de fluorescência atômica com geração de hidretos (HPLC-HG-AFS) ou cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de absorção atômica com geração de hidreto (HPLC-HG-AAS).<sup>21</sup>

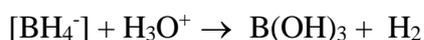
Um método bem difundido e que vem sendo estudado para a especificação de diversos analitos, com destaque o arsênio é a geração de hidretos (HG). A hífenação dessa técnica com espectrometria de absorção atômica (AAS), como técnica de detecção, associada à técnicas de

separação não cromatográfica ou cromatográfica, com destaque a cromatografia líquida de alta eficiência, tem possibilitado a identificação e quantificação de diferentes formas de um mesmo analito.<sup>21, 22</sup> Além disso, a hifenação com técnicas de espectrometria atômica é relativamente fácil e de simples configuração, possibilitando a identificação das diferentes formas de um analito, como por exemplo os ácidos arsênico e arsenioso, MMA (ácido monometilarsenico) e DMA (ácido dimetilarsínico) na especificação de arsênio.<sup>23</sup>

### 2.3 Geração de Hidretos

A geração de hidreto (HG) é um processo de síntese de um composto volátil, ao qual produz hidretos voláteis devido a redução química de um elemento com um agente redutor em solução acidificada, geralmente tetrahidroborato de sódio.<sup>27</sup> A técnica HG foi, por muito tempo, compreendida como sendo três etapas, formação, transporte e atomização, empregando Zn-ácido ou NaBH<sub>4</sub>-ácido, onde a primeira etapa ocorre a geração da espécie volátil, ou seja, a reação química propriamente dita, focando-se, inicialmente, apenas na produção de hidrogênio nascente. Em seguida a formação de hidretos e a separação do analito do restante da amostra por meio de um separador gás/líquido carregado por um fluxo de gás de arraste e a terceira, e última etapa, é a atomização do analito.<sup>28</sup> Entretanto, essa hipótese foi mais bem estudada uma vez que considerações termodinâmicas sugeriam que a redução de prótons H<sup>+</sup> a hidrogênio atômico na presença de tetrahidroborato de sódio ou zinco seja inviável ou até mesmo impossível, baseado nos potenciais padrões de redução de cada espécie. Assim, estudos mais completos foram realizados por D'Ulivo e colaboradores<sup>27</sup> demonstraram a formação de espécies intermediárias (H<sub>2</sub>) geradas por meio de hidrólise do agente redutor, o que vai contra a formação do hidrogênio nascente e propõe um novo conceito para a formação de hidretos.

Nessa nova proposta de D'Ulivo e colaboradores<sup>28</sup>, o mecanismo de formação de hidretos é possível por meio de três processos simultâneos: (i) decomposição do agente redutor (NaBH<sub>4</sub>) efetuada pela hidrólise em meio ácido; (ii) transferência do hidrogênio do agente redutor a forma química do analito para posterior formação do hidreto; (iii) reação da espécie redutora com concomitantes da matriz, o qual pode influenciar nos processos (i) e (ii). A equação 1 resume a reação de decomposição do agente redutor em meio aquoso.



Equação 1

Considerando a estrutura para os complexos de boro  $X-BH_3^n$  proposta por D'Ulivo, onde "X" representa o grupo doador, o qual depende do meio, e "n" representa a carga da molécula, que está diretamente relacionada com o grupo ligante doador. Assim, a cinética de decomposição do agente redutor é fortemente dependente da natureza do grupo doador "X" e das condições do meio reacional, como pH e temperatura.

Diante de tais evidências da não formação do hidrogênio nascente e da compreensão da hidrólise do agente redutor, a geração do hidreto é governada pela transferência direta dos átomos de hidrogênio da espécie redutora ao átomo de interesse. Além dos aspectos já abordados acima, o tamanho da molécula que contém o elemento formador do hidreto e a força de ligação entre o elemento de interesse e os ligantes influenciam, de maneira efetiva, na dificuldade de ataque do próton à espécie de interesse. Esse fato explica uma menor eficiência do agente redutor em reduzir, e até gerar hidreto, em espécies que possuam estado de oxidação mais elevado. Uma explicação mais aceita para esse fato é a quantidade de átomos de oxigênio na molécula os quais podem dificultar o ataque do hidrogênio a átomo central.<sup>28</sup>

A presença de espécies interferentes na etapa de hidrólise pode resultar na alteração do curso da reação, levando a formação de novos intermediários, o que pode variar a cinética do processo. Um parâmetro importante para avaliação nesse caso é a concentração do agente redutor, pois permite uma melhor compreensão dos parâmetros relacionados ao mecanismo de formação dos hidretos voláteis.

Técnicas atômicas de absorção, emissão, fluorescência e espectrometria de massas (MS) acopladas ao HG têm sido muito utilizadas para a determinação de arsênio em baixas concentrações ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ), no entanto a espectrometria de absorção atômica com geração de hidreto (HG-FAAS) é atualmente a técnica mais popular, para a determinação de elementos formadores de hidretos, como As, Se, Sb, Bi, Te entre outros, em análise de rotina. A técnica apresenta algumas vantagens, tais como excelente sensibilidade e seletividade, para elementos formadores de hidretos, devido à eliminação da matriz na etapa de geração do respectivo hidreto e o transporte de todo o analito ao atomizador, proporcionando, em alguns casos, limites de detecção bastante adequados para a determinação de baixas concentrações em amostras complexas.<sup>29</sup> Na maioria dos casos, a redução dos elementos é necessária, visto que apenas uma espécie química, geralmente, a de menor estado de oxidação, gera hidretos quantitativamente. Os sistemas HG utilizam reagentes específicos, como o tetrahidroborato (THB) de sódio ou de potássio e o cloreto de estanho (II), sendo o primeiro o mais empregado. O sistema THB-HG possui várias vantagens, como a eficiência na introdução de amostra, a eficiência da separação do analito da matriz (amostra complexa) e a fácil

atomização de espécies voláteis. Entretanto, alguns problemas podem ser observados, como a interferência de metais de transição (Co, Ni e Fe), as interferências na fase gasosa, à instabilidade do THB e a mais séria, a grande diferença na eficiência de geração, dependendo do estado de oxidação ou forma química do elemento, o que é um problema para a geração de hidretos visando à determinação total, entretanto, pode fornecer resultados interessantes para a especiação química, uma vez que cada espécie pode gerar hidreto separadamente.<sup>30</sup> O processo de geração de hidretos com THB ocorre pela transferência de um hidrogênio do THB ao analito. O processo de redução é acompanhado da translocação de um elétron ( $e^-$ ) e sua redução ao hidreto volátil. Seguindo esse mesmo conceito, o emprego da fotoquímica ou a fotocatalise (fotólise), ou seja, o uso de semicondutores associados a radiação eletromagnética, podem ser aplicados com sucesso para a geração de hidretos.<sup>31</sup>

## 2.4 Fotoquímica

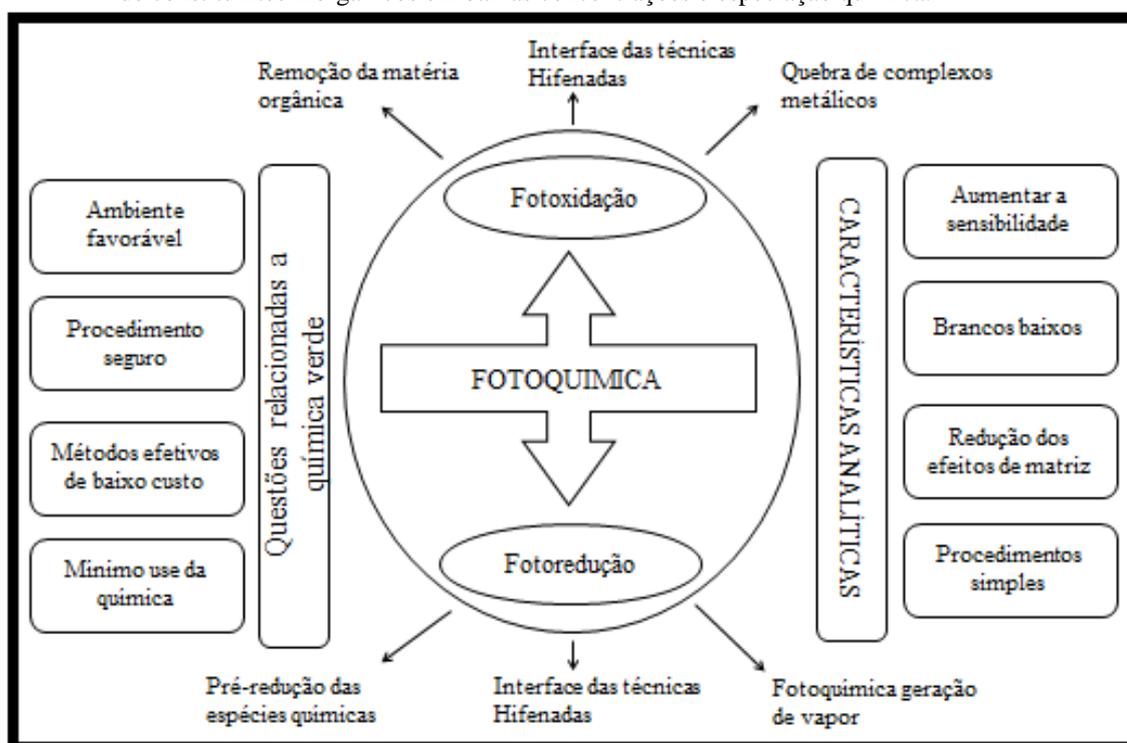
A história da fotoquímica no Brasil tem seus primeiros relatos em meados de 1970, sendo amplamente estudada em vários campos, abrangendo aspectos da química e da física, englobando a excitação por meio de luz ou radiação eletromagnética, a relaxação e redistribuição de energia nos estados da molécula, além de transformações químicas sofridas para uma nova molécula a ser formada.<sup>29-31</sup> Os processos oxidativos avançados (POA's) têm sido estudados, uma vez que, são processos sustentáveis e baseados na formação de radicais hidroxilas ( $HO\bullet$ ), um agente oxidante forte, pois possui uma alta reatividade, que consegue degradar quase todos os compostos orgânicos. Estes processos se dividem em dois sistemas:

- a) Direta ou fotólise – quando o composto absorve um fóton de luz, originando uma molécula excitada;
- b) Indireta ou fotocatalise – quando a reação é iniciada pela absorção de um fóton de luz por outra espécie catalítica (fotocatalisador).

Dentre os sistemas de fotocatalise duas possibilidades são possíveis, sistemas homogêneos, os quais utilizam peróxido de hidrogênio em combinação com íons de ferro (reações de fenton –  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ ), ou ozônio, no qual não há necessidade de catalisador na forma sólida. O outro sistema é o heterogêneo, que se diferencia devido à presença de catalisadores, os quais aumentam a velocidade da reação, e na grande maioria das vezes são óxidos metálicos ou metais fotoativos.<sup>32</sup>

A fotocatalise possui capacidade de formação de diferentes espécies, as quais podem melhorar a seletividade dos métodos analíticos, quando aplicada a substâncias químicas, pois pode atuar como um processo de foto-redução e/ou foto-oxidação de diferentes espécies ou moléculas químicas. Este sistema se destaca devido à eficiência e velocidade no processo e atualmente é aplicado a inúmeras áreas do conhecimento, dentre as quais se destacam a descontaminação de efluentes industriais, a purificação de sistema aquático, entre outros, como a foto-redução de elementos tóxicos. Tais aplicações, são demonstradas na Figura 2 e a associação de tais processos, podem proporcionar vantagens como a despoluição do ecossistema.<sup>26,32-36</sup>

Figura 2 - Esquema de aplicação da fotoquímica na química analítica e ambiental para a determinação de constituintes inorgânicos em baixas concentrações e especiação química.



Fonte: Traduzida BENDICHO et al. 2010.<sup>37</sup>

A partir dos procedimentos já estabelecidos e o conhecimento do processo, bem como, do mecanismo associado a sistemas de fotocatalise heterogêneas, outras aplicações podem ser vislumbradas, principalmente dentro de um conceito interdisciplinar. A possibilidade de foto-redução na superfície do semiconductor, que será abordada em seguida permite o emprego desse sistema na determinação inorgânica aplicada a vários tipos de amostras. Assim, a associação da fotocatalise heterogênea com a análise química possibilita o surgimento de técnicas analíticas, dentre as quais podemos destacar a fotoquímica geração de vapor (foto-CVG), uma alternativa vantajosa para geração de vapor convencional e que vem crescendo no

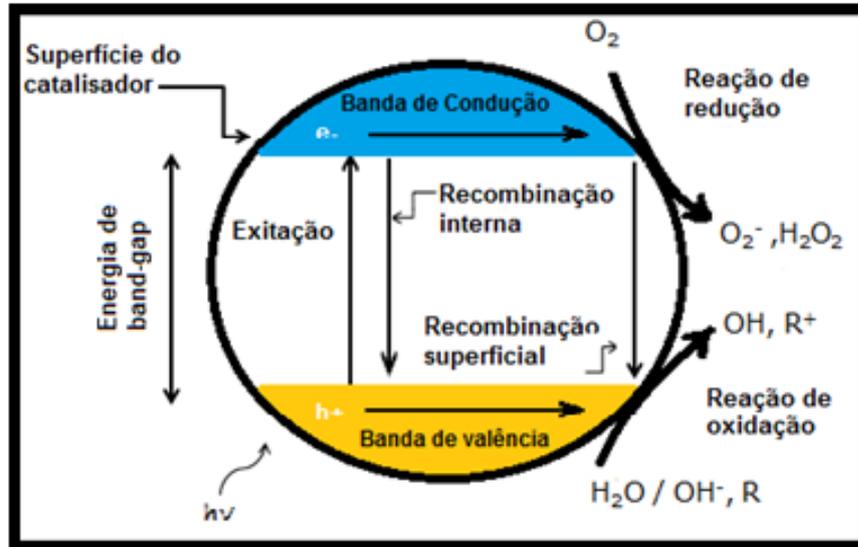
campo da química analítica. Tal crescimento se deve a possibilidade de métodos mais eficientes, de baixa complexidade, quando comparada a outras técnicas correlatas, para determinação total de um elemento. Ainda, há possibilidade de foto-redução e foto-oxidação, no mesmo sistema, permite uma aplicação mais ampla da técnica e o surgimento de outras associações, como por exemplo, a especiação química.<sup>37</sup> Tal sistema, hifenado a técnicas cromatográficas e/ou não cromatográficas pode fornecer uma alternativa extremamente vantajosa, devido a sua versatilidade, baixo custo operacional e menor interferência química. Uma vasta gama de elementos, como elementos convencionais para geração de hidretos (As, Te, Se, Sb) e metais de transição (Ni, Co, Fe) podem ser determinados empregando esse sistema de hifenação.<sup>38-39</sup> Devido a essas vantagens do processo de fotocatalise heterogênea, estudos avaliam uma gama de semicondutores, como por exemplo, TiO<sub>2</sub>, ZnO, ZnS, CdS e V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, buscando estabelecer a potencialidade e as limitações da técnica. Estes trabalhos demonstram que a fotocatalise heterogênea é um método bastante versátil e promissor, pois promove, em muitos casos, a quantitativa redução de diversas formas, do mesmo elemento, ao menor estado de oxidação, favorável a geração de hidretos e, em alguns casos, a total redução das espécies (formação de hidretos metálico). Ainda, apresenta custo relativamente baixo e alta eficiência mesmo para metais de difícil redução. Este cenário, associado aos poucos estudos analíticos realizados, até o momento, demonstram a necessidade de maior e melhor compreensão dos processos de fotocatalíticos heterogêneos aplicados a especiação química empregando técnicas hifenadas.<sup>39</sup>

## 2.5 Semicondutor (fotocatalisador)

O uso de semicondutor em fotocatalise baseia-se na excitação eletrônica destes materiais, visando à geração de sítios oxidantes e redutores em suas superfícies. Mais detalhadamente, quando um fóton ( $h\nu$ ) de energia maior ou igual à energia de *band gap* incide na partícula do semicondutor e é absorvido pela mesma, um elétron da BV (banda de valência) é promovido para a BC (banda de condução), levando à geração simultânea de um buraco (do inglês: *hole*, simbolizado por  $h^+$ ) na BV e de um excesso de elétrons na BC, como mostrado na Figura 3.<sup>32-34</sup> O par elétron ( $e^-$ )/buraco( $h^+$ ), pode liberar a energia armazenada em forma de calor, ou então reagir com os receptores e doadores de elétrons que se encontram na

superfície do semicondutor e assim são capazes de catalisar reações químicas, oxidando compostos orgânicos à  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  e reduzindo metais ou outras espécies.<sup>32</sup>

Figura 3 - Representação simplificada da geração do par elétron-lacuna na superfície do semicondutor.



Fonte: TEIXEIRA et al. 2004<sup>32</sup>

A eficiência destes materiais empregados como fotocatalisadores, ou seja, a eficácia das reações de oxidação/redução depende da competição entre os processos, em que o elétron é abstraído, na superfície do semicondutor e a recombinação do par elétron/lacuna. Na ausência de espécies adequadas (doadores e receptores) a energia é acumulada e dissipada em nano segundos por meio da recombinação, que nada mais é do que a eliminação de grande parte da radiação absorvida na forma de energia térmica, o que afeta negativamente a eficiência do processo. Este processo de recombinação é diminuído, ou evitado, pela presença de oxigênio. Outros receptores de elétrons, como íons metálicos, também contribuem para evitar o processo de recombinação. A eficiência do processo está associada a três fatores principais: à capacidade de absorver fótons do espectro luminoso, à interação com receptores e doadores de elétrons e à efetiva separação de cargas (correspondente ao *band gap* do material). O controle de uma série de fatores como morfologia, tamanho de partícula, cristalinidade, entre outros é essencial para o estudo dos mecanismos e do comportamento desses materiais empregados como fotocatalisadores.<sup>41</sup>

Dentre os fatores que influenciam no processo de fotocatalise o controle do tamanho da partícula do semicondutor tem se destacado, devido ao fato de o processo ser totalmente dependente da área superficial do semicondutor, o que está ligado ao tamanho da partícula utilizado no processo. Assim, a utilização de semicondutores nanométricos em fotocatalise

heterogênea tem se destacado, pois a associação de nanomateriais favorece os processos e aumenta a velocidade da reação.<sup>42</sup>

## 2.6 Nanomateriais

A partir do século XX, os nanomateriais (NM) ganharam destaque, aprimorando e consolidando um conhecimento denominado como “Nanociência e Nanotecnologia (N&N)” no qual seus materiais, processos e produtos variam na escala de 1 a 100 nanômetros (nm), sendo que estes correspondem a bilionésima parte do metro ( $10^{-9}$  m), beneficiando vários segmentos como a eletrônica, farmacêutica, agrícola, segurança, cosméticos, entre outros.<sup>44</sup>

Os nanomateriais e nanopartículas podem ser caracterizados avaliando-se alguns parâmetros, como, tamanho médio das partículas, área superficial, composição química superficial, os quais podem ser avaliados empregando técnicas de caracterização como difração de raios-X, que caracteriza a estrutura cristalina e o tamanho da partícula, o espalhamento dinâmico de luz, que é responsável pela distribuição por tamanhos de partículas (suspensão), entre outras ferramentas.<sup>46</sup>

Nanomateriais são bem estudados em química analítica, especialmente em pré-concentração de analitos, além de que, suas propriedades físicas e químicas têm gerado um grande interesse, devido a sua capacidade ótica, eletrônica, bem como a capacidade de adaptar o tamanho e estrutura. Alguns casos são bem conhecidos como fulerenos que são nanopartículas bastante estudadas, possuindo inúmeras aplicações, das quais se destacam a conversão de energia solar, a fotocatalise, a produção de dispositivos fotossensíveis e sensores.<sup>7,26,27,47</sup>

Geralmente, os catalisadores empregados na fotocatalise heterogênea são óxidos de metais de transição (Tabela 1). Entretanto, alguns óxidos podem sofrer decomposição no processo e comprometer a combinação de foto-atividade e foto-estabilidade, uma vez que o fotocatalisador pode sofrer foto-corrosão. Dentre os óxidos aplicados como semicondutores o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) é o mais utilizado e estudado pois possui inúmeras vantagens como a alta foto-sensibilidade, natureza não tóxica, valor de "band-gap" ideal para utilização com radiação UV, elevada estabilidade química.<sup>47-49</sup>

Tabela 1 - Lista de alguns catalisadores existentes para a fotocatalise.

Catalisador	Banda de valência (V vs. NHE)	Banda de condução (V vs. NHE)	"Band gap" (e.V)	$\lambda$ band gap (nm)
TiO <sub>2</sub>	+3,1	-0,1	3,2	387
SnO <sub>2</sub>	+4,1	+0,3	3,9	313
ZnO	+3,0	-0,2	3,2	387
ZnS	+1,4	-2,3	3,7	335
WO <sub>3</sub>	+3,0	+0,4	2,8	443
CdS	+2,1	-0,4	2,5	496
CdSe	+1,6	-0,1	2,5	729
GaAs	+1,0	-0,4	1,7	886

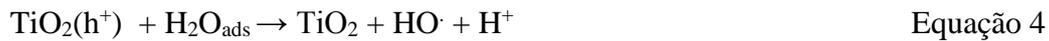
Fonte: Adaptado ROBERT, 2007.<sup>49</sup>

## 2.7. Dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>)

O dióxido de titânio ( $E_{gap} = 3,2$  eV) é um óxido anfótero, com características mais ácidas, é um semicondutor, com absorção ótica em  $\lambda < 387$  nm. Este óxido tem sido amplamente estudado como um fotocatalisador devido ao baixo custo, estabilidade química e baixa toxicidade.<sup>42</sup> A fotoativação do óxido de titânio pode também ser representada pela Figura 3, sendo que quando o TiO<sub>2</sub> é excitado eletronicamente, exibe alto poder de oxidação, devido ao buraco(h<sup>+</sup>) na banda de valência (eq. 2):



Ao se obter a energia da banda de valência, duas reações de oxidação podem ocorrer, uma é a transferência eletrônica direta para molécula orgânica a ser degradada (RX), para o buraco (h<sup>+</sup>), ou a reação de transferência eletrônica da valência das espécies de H<sub>2</sub>O e <sup>-</sup>OH adsorvidas, onde o produto formado é o radical hidroxila (HO<sup>•</sup>), sendo estes importantíssimos no processo de degradação oxidativa, devido, provavelmente, a alta concentração de H<sub>2</sub>O e <sup>-</sup>OH adsorvidas na superfície do fotocatalisador (eq. 3-5).



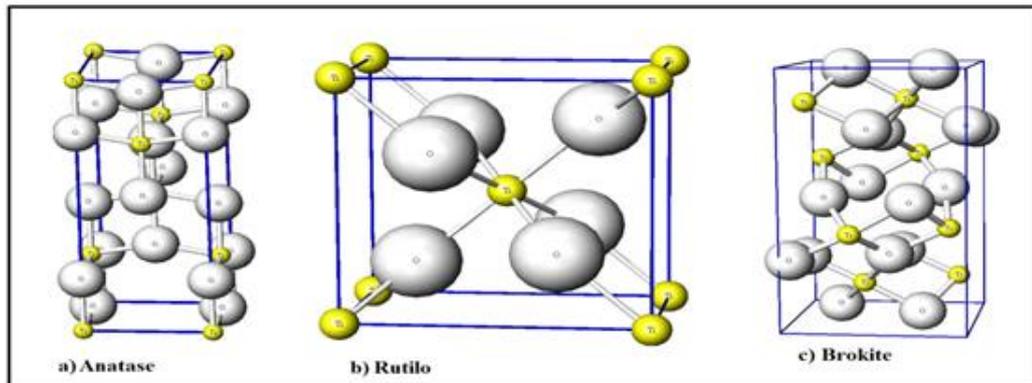
A transferência de elétrons para um receptor de elétrons deverá ocorrer na banda de condução, sendo que oxigênio molecular deverá estar presente, pois a transferência de elétrons normalmente ocorre da banda de condução para o oxigênio molecular dissolvido (eq. 6).



No entanto, quando  $\text{TiO}_2$  é aplicado em grande escala, dois problemas podem ser observados: o primeiro problema é a necessidade de uma quantidade de energia considerável (ultravioleta - UV), uma vez que são mais energéticas. O emprego de baixas energias, ou seja, sob radiação na região do visível, proporciona uma pequena eficiência na ativação do semicondutor, resultando na diminuição da eficiência do processo de fotoredução. Assim, o emprego de energias na região do visível ( $\lambda$  no intervalo de 380 a 750 nm), necessita de modificação do  $\text{TiO}_2$ , como por exemplo a dopagem do mesmo com outros elementos metálicos (Pd, Pt, Ru) ou não metálicos (N, B, S), aumentando, assim, a banda de absorção do material. O segundo problema é a recombinação das cargas (elétron  $e^-$ , vacância  $h^+$ ) que são geradas, acarretando uma diminuição da eficiência do processo fotocatalítico.<sup>42-43</sup>

O  $\text{TiO}_2$ , como um nanomaterial, depende de muitos parâmetros como fase cristalina, morfologia e propriedades físico-químicas. Na natureza são encontradas três fases, brookite (ortorrômbica), rutilo (tetragonal) e anatase (tetragonal), apresentadas na Figura 4, onde o rutilo é a fase mais estável com propriedades de emissão e a brookite é encontrada naturalmente, mas a síntese de tal material é difícil. Os dois últimos, também são encontrados naturalmente, entretanto, são facilmente sintetizados em laboratório.<sup>42,45,47</sup> A anatase é mais utilizada em fotocatalise, pois suas características espectrais 3,2 eV, correspondem a absorção ótica no  $\lambda = 387$  nm, permitindo assim excitações nas regiões de UVC (200-280 nm), UVB (280-320 nm), UVA (320-380 nm), tendo uma maior preferência em relação ao rutilo e brookita.<sup>48-51</sup>

Figura 4 - Estrutura das fases de TiO<sub>2</sub>.



Fonte: Adaptado de Geocities, 2015<sup>47</sup>, junção de todas as estruturas.

Desta maneira, é extremamente importante a escolha de um método adequado para a síntese, onde se assegura a formação da fase desejada com suas características específicas, como exemplo, área superficial, tamanho de partícula, podendo ativar a fotocatalise.

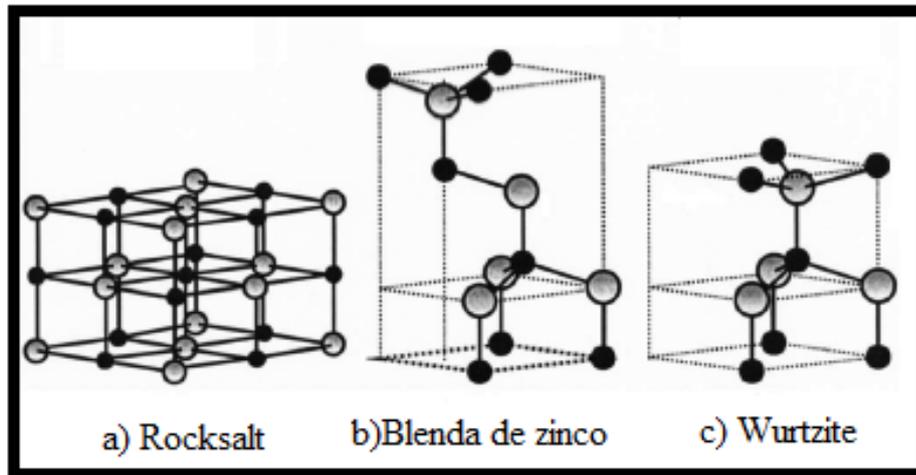
## 2.8 Dióxido de Zinco (ZnO)

O dióxido de zinco também pode ser utilizado como semicondutor, pois têm propriedades eletro-ópticas, eletrônicas e estruturais, características importantes, com destaque para a área de catálise, fotocatalise, fabricação de células solares, transdutores, micro-sensores, entre outros dispositivos e que podem ser empregados como nanopartículas, nanofios, ou seja, na nanotecnologia de uma forma geral, podendo assim beneficiar a tecnologia.<sup>48</sup> O ZnO possui uma energia mínima necessária para que um o elétron seja excitado, de sua banda de valência para a sua banda de condução, ( $E_{gap} = 3,37$  eV) com uma excitação de 60 meV em temperatura ambiente, sendo o dióxido de zinco um dos mais importantes materiais, motivando cada vez mais uma ampla investigação do óxido. Além de possuir uma alta estabilidade química, o ZnO pode ser obtido empregando-se diversos métodos, entre eles, precipitação em fase líquida, evaporação por feixe de elétrons, sol-gel, condensação gasosa, entre outros.<sup>49-50</sup>

O óxido de zinco é um semicondutor, cuja sua capacidade iônica está entre as mais acentuadas dentre os semicondutores óxidos, este possui wurtzite, blenda de zinco e rocksalt como suas estruturas cristalinas (figura 5). A wurtzite em temperatura ambiente é estrutura mais estável e o óxido pode ser dopado com elementos como Al, Si, In e Ga, para que haja

uma melhora nas propriedades óticas e/ou elétricas, sendo que a dopagem com Al causa um aumento de condutividade.<sup>50,51</sup>

Figura 5 - Estrutura das fases de ZnO



Fonte: ÖZGÜR, Ü. et al. 2005.<sup>53</sup>

## 2.9 Determinação da Fotocatalítica Geração de Vapor (PCVG)

Métodos envolvendo a determinação da fotoquímica geração de vapor são realizados para diversos elementos, dentre eles, Hg, Se, Sb, As, Co. Esses métodos na maioria das vezes empregam a espectrometria de fluorescência atômica, AFS, alguns a espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente, IPC-MS. Dentre os trabalhos descritos na literatura até março de 2015, aproximadamente 70 % envolvem a fotoquímica geração de vapor por AFS, assim pode ser observado na Tabela 2, possivelmente, devido ao custo operacional relativamente baixo e da alta sensibilidade da técnica para elementos geradores de hidretos.

Tabela 2 - Sistema empregando a fotoquímica geração de vapor (PCVG).

Elementos	Técnica de detecção	Energia empregada	Fotocatalisador	Amostra	Ref.
As	UV/TiO <sub>2</sub> -HG-AAS	UV	TiO <sub>2</sub>	Água	54
Hg	PCVG-AFS	UV e Vis	TiO <sub>2</sub>	Água	55
Se	HPLC-PCVG-AFS	UV	TiO <sub>2</sub> e ZrO <sub>2</sub>	Levedura	56
Hg	HPLC-PCVG-AFS	UV	-----	Frutos do mar	57, 58
As, Sb, Bi, Te, Sn, Pb, Cd	PCVG-AFS	UV	TiO <sub>2</sub>	Água	59
Co	PCVG-AFS	UV	-----	Água	60
Se	PCVG-AFS	UV	TiO <sub>2</sub>	Água	61
Co, Ni, Te	PCVG-ICP-MS	UV	-----	Bebida alcoólica	62
Se	LC/SPADVD/ICP-MS	UV	TiO <sub>2</sub>	Urina	63
Hg	PVG-ICP-MS	UV	TiO <sub>2</sub>	Cosméticos	64
Hg	HPLC- (UV/TiO <sub>2</sub> PCRD)-AFS	UV	TiO <sub>2</sub>	Sedimentos frutos do mar	65
I	PCVG-PTSC-IPC-OES	UV	-----	Água	66
Hg	TSIL PTFE SPME- CVAAS		-----	Solo	67

---

Fonte: Do autor

### 3 OBJETIVOS

Este projeto tem como objetivo a avaliação de materiais nanoparticulados ( $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZnO}$ ), empregados como fotocatalisadores em fluxo, para a especiação química de As em amostras ambientais (água, sedimento e planta) utilizando a fotocatalítica geração de hidretos acoplado a espectrometria de absorção atômica com chama (UV/PCHG-FAAS).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

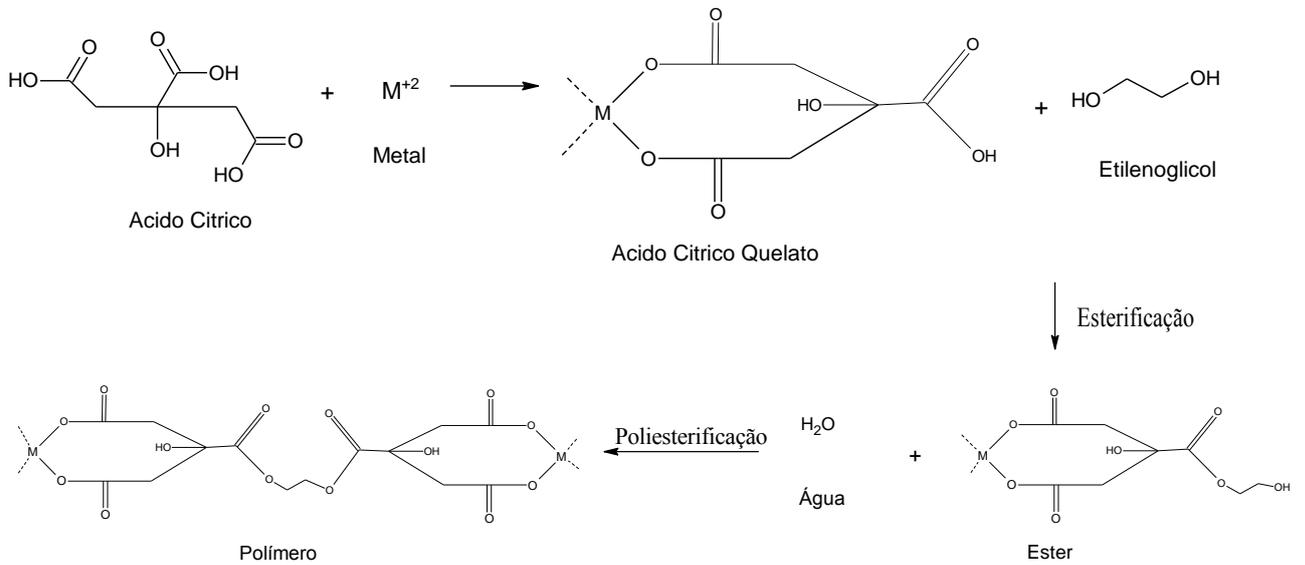
A seguir os materiais e métodos utilizados neste trabalho são apresentados. Os reagentes, síntese e caracterização dos catalisadores, técnicas de caracterização, instrumentação utilizada para HG-AAS e UV/PCHG-FAAS, preparo de amostras e o método de adição e recuperação das amostras estão relatados detalhadamente.

### 4.1 Síntese e caracterização dos catalisadores (semicondutores)

Na literatura existem vários métodos de síntese de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZnO}$ , que possibilitam a obtenção de nanopartículas com fase cristalina desejada, com morfologia e tamanho controlados, fatores importantes para um melhor desempenho fotocatalítico dos semicondutores. Dentre os métodos mais encontrados para síntese do semicondutor, tanto do  $\text{TiO}_2$  quanto do  $\text{ZnO}$ , destacam-se o método hidrotermal, o método de precipitação, o método sol-gel e o método de Pechini. Sendo o método de Pechini um dos mais empregados para produção de óxidos metálicos, e é conhecido também, como método de precursores poliméricos. Esse método de síntese possibilita a utilização de diferentes temperaturas e proporções de cátions metálicos, deste modo permitindo o controle da estequiometria, a obtenção do pó com alta cristalinidade, uma boa homogeneidade, excelente morfologia das partículas, estrutura monofásica e nanométrica.<sup>69,70</sup>

O Método de Pechini foi patenteado em 1967 e este documento exhibe a formação de uma resina polimérica, produto da poliesterificação entre o complexo-metal utilizando, um álcool polidroxido (etilenoglicol) e um ácido carboxílico (ácido cítrico) como na Figura 6. No caso da formação do óxido de titânio, sob aquecimento, esse processo assegura a distribuição homogênea dos íons metálicos e a resina é, então, submetida a calcinação, em torno de 300° C, com liberação de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , para a produção do óxido desejado. Este método possui vantagem a homogeneidade na distribuição dos cátions, um controle da estequiometria da reação e sua desvantagem é o controle do tamanho das partículas, pois o processo de calcinação pode resultar em aglomerados e em grande perda de massa.<sup>70-75</sup>

Figura 6 - Esquema químico dos processos envolvidos no Método *Pechini*.



Fonte: Do Autor

Neste item encontra-se a descrição dos métodos das sínteses para obtenção das nanopartículas de óxido de zinco e óxido de titânio, bem como as técnicas de caracterização das mesmas.

#### 4.1.1 Soluções, reagentes e materiais

A seguir serão apresentados soluções, reagentes e materiais utilizados síntese e caracterização dos catalisadores, técnicas de caracterização, instrumentação utilizada para HG-AAS e UV/PCHG-FAAS.

##### 4.1.1.1 Síntese ZnO

A síntese do ZnO foi feita pelo método de *Pechini*.<sup>75</sup> Os reagentes utilizados foram 5 g acetato de zinco (Proquímios- Brasil) como precursor do metal, 13,13 g ácido cítrico monohidratado ( $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ , Proquímicos- Brasil) como agente quelante. Em um béquer (1) estes reagentes foram misturados e em um segundo béquer (2) misturou-se 8 mL de

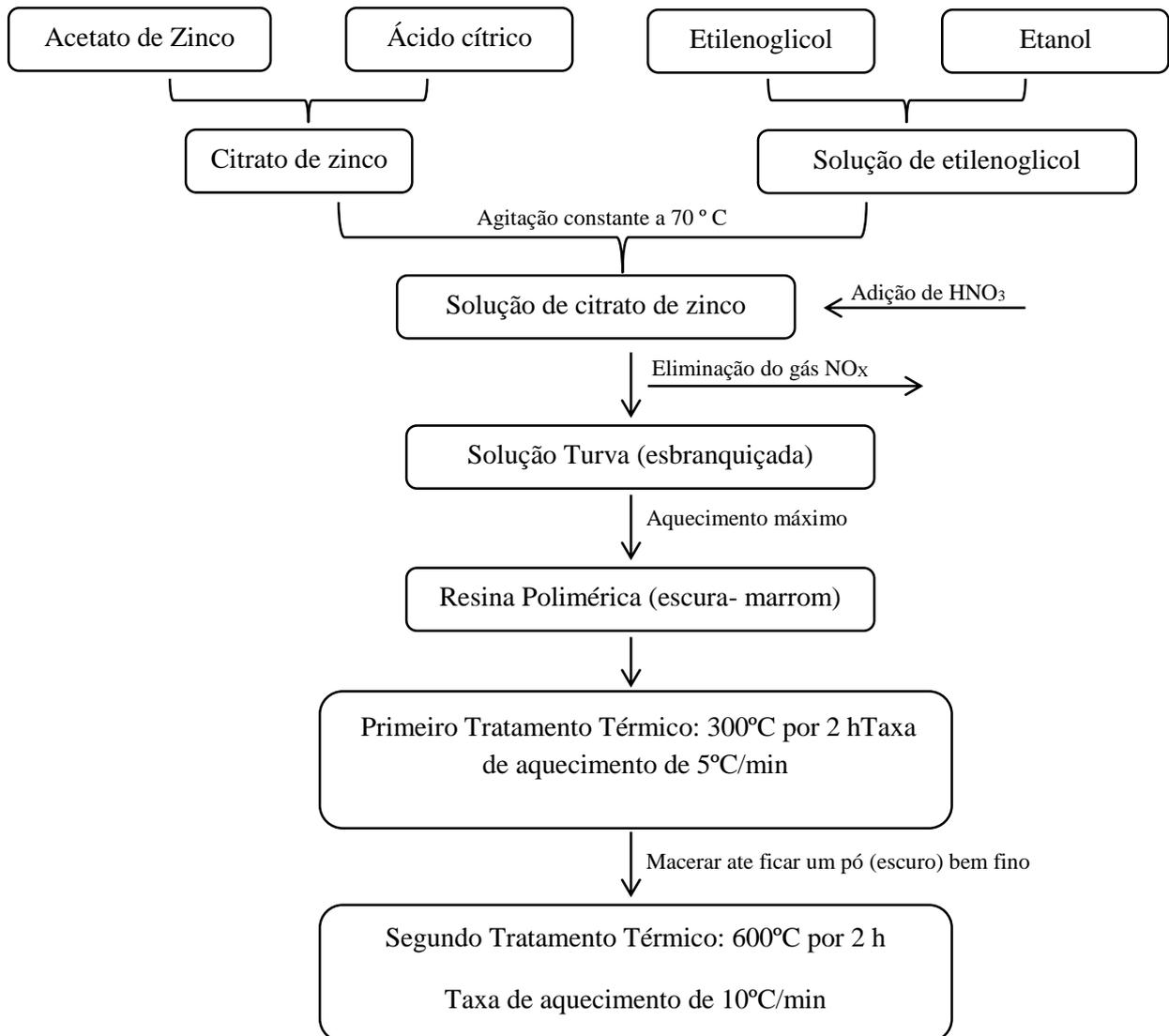
etilenoglicol ( $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , Dinamica- Brasil ) como agente polimerizante e 200mL de etanol. Em seguida, foram misturados os constituintes dos dois béqueres, adicionando os reagentes do béquer (1) no (2), sob agitação constante e aquecimento de aproximadamente  $70^\circ\text{C}$ , como mostrado na Figura 7(a). Assim que a temperatura foi atingida, adicionou-se 6 mL de ácido nítrico (Dinamica- Brasil) para ajudar na dissolução, nesse momento a agitação e aquecimento máximo foram realizados até a eliminação de todo o gás marrom ( $\text{NO}_2$ ), em seguida aquecimento foi mantido até a solução se transformar em uma resina polimérica, como Figura 7(b). A resina, ainda no béquer, foi seca em mufla (primeiro tratamento térmico) à  $300^\circ\text{C}$  por 2 h, com uma taxa de aquecimento de  $5^\circ\text{C}/\text{minutos}$ , formando-se, nesse momento, um pó escuro. Em seguida, com uma espátula retira-se do béquer o resíduo, para que possa ser desaglomerado, macera-se em almofariz de ágata e transfere-se para uma barquete de cerâmica, Figura 7(c). O pó escuro resultante é seco na mufla (segundo tratamento térmico) a  $600^\circ\text{C}$  por 2 h, a uma taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{minutos}$ , Figura 7(d). Na Figura 8 é ilustrado o fluxograma que esquematiza o processo de síntese do pó de óxido de zinco.

Figura 7 - Síntese do ZnO e seus tratamentos térmicos:

- a) Solução inicial
- b) Resina Polimérica
- c) Primeiro tratamento térmico
- d) Segundo tratamento térmico (ZnO e  $\text{TiO}_2$ )



Fonte: Do autor

Figura 8 - Fluxograma da síntese do pó do ZnO pelo Método de *Pechini*

Fonte: Do Autor

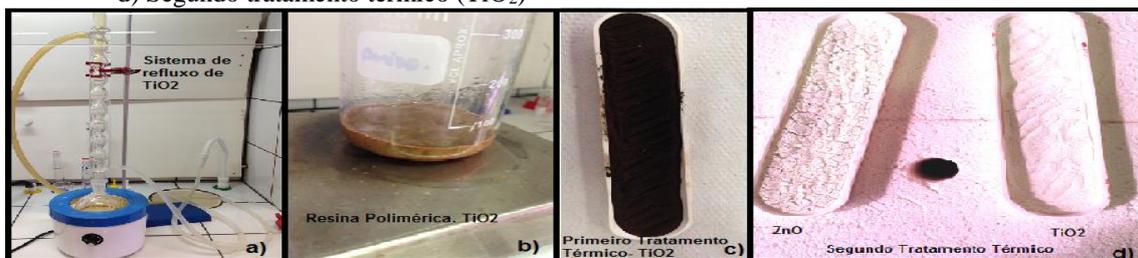
#### 4.1.1.2 Síntese do TiO<sub>2</sub>

A síntese de TiO<sub>2</sub> foi feita pelo método de *Pechini*,<sup>76</sup> onde inicialmente dissolve-se 14,36 g de ácido cítrico (Proquimicos- Brasil) em água, sob agitação e aquecimento até aproximadamente 80 °C, a esta solução adiciona-se, vagarosamente, 7,4 mL de Isopropóxido de titânio, se não houver dissolução adiciona-se aproximadamente 2mL de ácido nítrico. Em seguida, essa mistura foi submetida a refluxo por 12 h, Figura 9(a), na tentativa de total dissolução da mesma, formou-se então o citrato de titânio. Em seguida, a solução foi filtrada por filtração simples, para eliminação de resíduos, foi adicionado 8,61 mL de etilenoglicol

para promover a esterificação e em uma chapa de aquecimento, para ajudar na dissolução, a agitação e aquecimento máximo foram realizados até a eliminação de todo o gás marrom ( $\text{NO}_2$ ). Nesse momento, a solução se transformou em uma resina polimérica, como Figura 9(b), a qual foi seca em mufla (primeiro tratamento térmico) à  $300\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 h, com uma taxa de aquecimento de  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , formando-se, então, um pó escuro, o qual é retirado, com auxílio de uma espátula, para que possa ser desaglomerado, só então macerou-se em almofariz de ágata, transferiu-se para uma barquete de cerâmica, Figura 9(c). Na sequência, o pó escuro é seco na mufla (segundo tratamento térmico) a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 h, a uma taxa de aquecimento de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , Figura 9(d). Na Figura 10 é ilustrado o fluxograma que esquematiza o processo de síntese do pó de óxido de titânio.

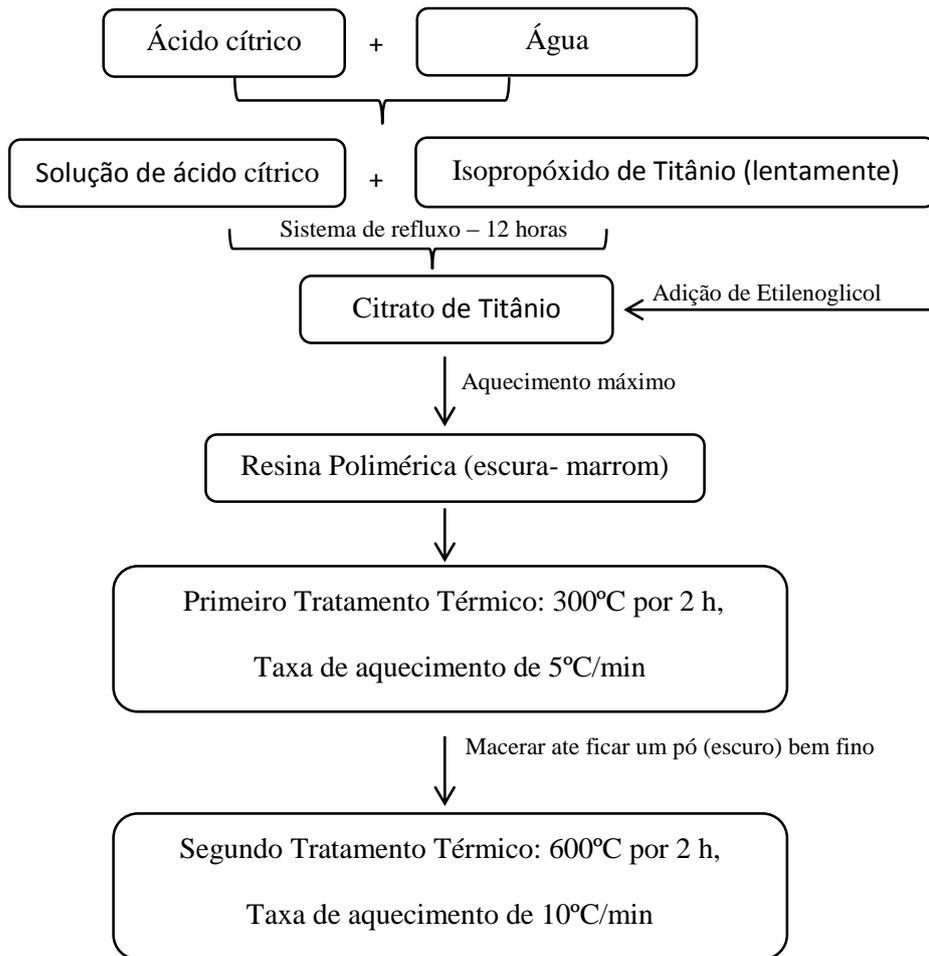
Figura 9 - Síntese do  $\text{TiO}_2$  e seus tratamentos térmicos:

- a) Solução inicial refluxo de 12 h
- b) Resina Polimérica
- c) Primeiro tratamento térmico
- d) Segundo tratamento térmico ( $\text{TiO}_2$ )



Fonte: Do autor

Figura 10 - Fluxograma da síntese do pó do  $\text{TiO}_2$  pelo Método de *Pechini*



Fonte: Do autor

#### 4.1.2 Técnicas de caracterização

Depois de sintetizados os fotocatalisadores ( $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZnO}$ ), os quais foram caracterizados empregando técnicas consolidadas, como por exemplo, DRX, FTIR, entre outras, as caracterizações foram realizadas para se observar a formação das fases cristalográficas presentes no  $\text{ZnO}$  e  $\text{TiO}_2$ , além de se observar o tamanho médio das partículas.<sup>31,77-79</sup> Esses fatores influenciam, diretamente, na eficiência do catalisador no processo de fotocatalise.

#### 4.1.2.1 Difração de raio-X por pó (DRXP)

A difração de raio-X, pode ser definida como um fenômeno de espalhamento de radiação eletromagnética por um arranjo periódico de centros de espalhamento, com espaçamento da mesma ordem de magnitude do comprimento de onda da radiação incidente, é uma das principais técnicas de caracterização de materiais, na determinação de fases cristalina, sendo isso possível, pois a grande parte dos cristais, os átomos se ordenam em planos cristalinos separados por distância da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raio-X. A técnica possui algumas vantagens para a caracterização de fases, dentre elas destacam-se a rapidez do método, sua simplicidade, confiabilidade dos resultados, possibilidade de análise de materiais compostos por uma mistura e análise quantitativa das fases.<sup>71</sup>

A caracterização dos semicondutores foi feita em um difratômetro de raio-X, da marca Rigaku modelo ULTIMA IV geometria  $2\theta/\theta$ , disponível na UNIFAL-MG, Campus de Alfenas. Radiação do feixe de raios X linha  $\alpha$  do cobre (1,5406 Angstroms) intervalo em passo de  $0,1^\circ$  e tempo de varredura de 1 grau  $2\theta$ /minuto, fenda 10mm.

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

A técnica de espectroscopia é a interação da radiação eletromagnética com os materiais, suas medidas são baseadas na quantidade de radiação produzida ou absorvida por átomos ou moléculas presentes na amostra.<sup>72</sup> A Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), é o método de espectroscopia infravermelho mais utilizado, pois possui elevada resolução e sensibilidade, como a rapidez, sendo estas suas principais vantagens e suas desvantagens são a complexidade dos instrumentos e seu custo elevado, o resultado é obtido por um interferograma, sendo este o registro do sinal produzido pela combinação das múltiplas frequências possíveis de obter com o FTIR.<sup>73,74</sup>

A caracterização dos semicondutores foi feitas com aproximadamente 0,02g das amostras, as quais foram adicionadas de forma a cobrir todo o cristal do acessório para sólidos (ATR), o qual foi utilizado para caracterização. O equipamento Cary 630 FTIR (Agilent Technologies) com software Microlab e a faixa de leitura utilizada foi  $650$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$ . Cada

espectro teve 64 acumulações, com uma resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Após a leitura, a amostra foi retirada com auxílio de algodão e o cristal foi limpo com etanol.

#### 4.2 Geração de hidretos convencional para a especiação química de As.

A seguir as soluções, reagentes e materiais utilizados na instrumentação para HF-AAS e UV/PCHG-FAAS, preparo de amostras e o método de adição e recuperação das amostras estão relatados detalhadamente.

##### 4.2.1 Soluções, reagentes e materiais.

Solução padrão de As (III)  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  foi preparada pela dissolução de 0,132g de  $\text{As}_2\text{O}_3$  (VETEC – Química Fina) em NaOH 30% ( $\text{m.v}^{-1}$ ), em seguida, acidificou-se a solução com, aproximadamente, 3,0 mL de HCl concentrado (QHEMIS- Hexis- Brasil), produzindo um pH= 5,06, na solução final e tendo um volume final de 100 mL. A solução estoque de As (V) e DMA foram preparadas pela dissolução, de 0,07767 g de  $\text{As}_2\text{O}_5$  (Fluka, Buchs, Suíça) e 0,0920g de  $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2\text{H}$  (Sigma Aldrich, EUA), os quais foram dissolvidos em água ultrapura, perfazendo um volume final de 50 mL, armazenadas ao abrigo da luz e refrigeradas a  $4^\circ\text{C}$ , para preservação das espécies. As soluções analíticas foram preparadas diariamente a partir das soluções estoque contendo 2% e 10 % ( $\text{v.v}^{-1}$ ) HCl.

Tetrahidroborato de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ) (Merck, Alemanha) foi empregado como agente redutor, para a formação de hidreto, a qual foi estabilizado com uma solução de hidróxido de sódio [0,5% ( $\text{m.v}^{-1}$ ) NaOH] (VETEC – Química Fina, Brasil). Diferentes concentrações de HCl foram avaliados no processo de pré-redução de As (V), As (III) e DMA.

A partir dos ácidos concentrados: acético (Proquimios, Brasil), fórmico 88% (Biotec, Brasil) e nítrico (Isofarmi, Brasil) foram preparadas soluções de 100 mL contendo 40 mL dos ácidos, ou seja, 40% ( $\text{v.v}^{-1}$ ). A partir dessas soluções intermediárias foi realizado o estudo de acidez empregando diferentes ácidos orgânicos e inorgânicos.

Soluções saturadas de  $\text{CCl}_4$  (Dinâmica- Brasil) em água ultra pura e dissolvidas em  $3,0 \text{ mol L}^{-1}$  de KI (Synth- Brasil), foram utilizadas para o mapeamento das ondas produzidas no ultrassom.

Todas as soluções utilizadas foram preparadas a partir de reagentes de pureza analítica e água ultrapura com resistividade mínima de  $18,0 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$  obtida em sistema Milli-Q plus (Millipore, Balford, MA, EUA).

Os padrões foram armazenados em frascos de polipropileno de alta densidade (Nalgene<sup>®</sup>) e mantidos sob refrigeração.

Toda vidraria utilizada neste trabalho foi lavada, para descontaminação, empregando um procedimento que consiste em imersão por um período de 24 h em banho de ácido nítrico 10% (v.v<sup>-1</sup>) e em sequência enxaguada, exaustivamente, com água ultrapura.

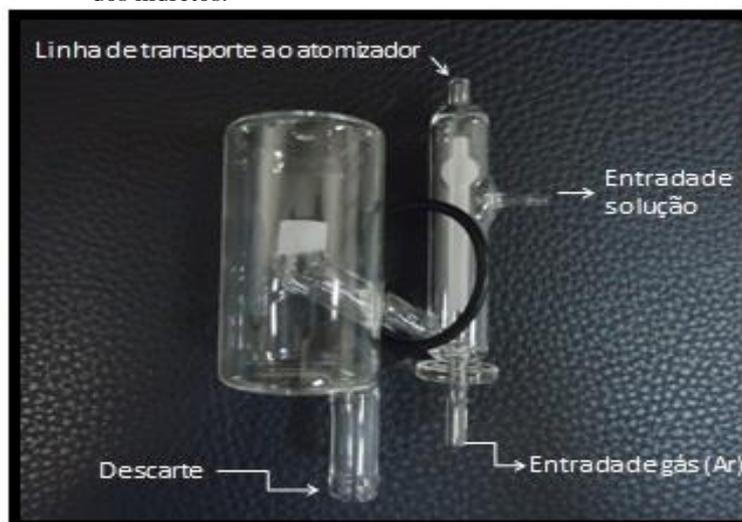
A cela de quartzo em forma de T foi lavada em uma solução de HF 40% (v.v<sup>-1</sup>) no período de aproximadamente 15 minutos, em seguida enxaguada com água ultrapura, ao menos uma vez semana, para que a cela fosse limpa.<sup>27, 94</sup>

#### 4.2.2 Instrumentação

As determinações de As(III), As(V) e DMA foram realizadas empregando um Espectrômetro de Absorção Atômica em Chama, modelo AA 240FS *Agilent*, equipado com queimador ar/acetileno,  $13,50/1,50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  e corretor de fundo por lâmpada de deutério. Como fonte de radiação utilizou-se lâmpada de cátodo oco (HCL) de As, operadas em 193,7 nm e com uma corrente de 10 mA. A geração de hidreto foi realizada empregando uma bomba peristáltica modelo Ismatec - IPC-08, com oito canais e uma cela de quartzo em T. Tubos Tygon<sup>®</sup> foram utilizados no sistema para o bombeamento das soluções, os quais foram utilizados para o sistema de geração de hidretos e fotocatalise em linha. A bobina reacional foi conectada ao separador gás-líquido (Figura 11) e este conectado a cela de quartzo (atomizador). Um fluxo de argônio de alta pureza (99,999% White Martins) foi empregado para transportar a arsina, formada na bobina reacional, até o separador gás-líquido, posteriormente, para a cela de quartzo. As vazões empregadas no gerador de hidretos foram de  $1,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  para a amostra,  $1,25 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  para o carregador e o redutor e  $7,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  para o descarte. A Figura 12 ilustra um diagrama esquemático do sistema.

A instrumentação esquematizada nas figuras 12 a 16 encontram-se no Laboratório de Análise e Especificação Química (LAEQ) da Universidade Federal de Alfenas campus Poços de Caldas (Unifal-MG), onde foram realizadas as análises. A Tabela 3 resume as condições experimentais empregadas na especificação de As.

Figura 11 - Separador gás-líquido do sistema de injeção para a geração dos hidretos.

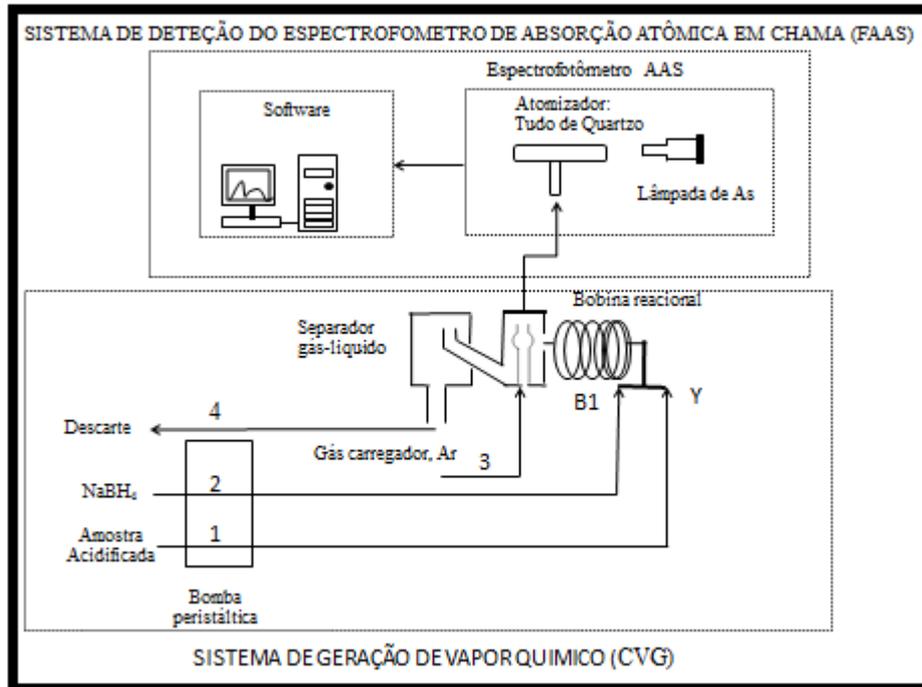


Fonte: Do Autor

#### 4.2.3 Sistema de geração de hidretos em linha

A Figura 12 ilustra o sistema de THB-HG-AAS empregada para a determinação de As. Na figura podemos observar o sistema de análise por injeção em fluxo proposto para a determinação e especificação de arsênio sem o processo fotocatalítico. Nessa configuração a amostras mistura-se com o redutor  $\text{NaBH}_4$ , na bobina 1, em seguida ocorre a reação de formação do hidreto, na própria bobina. O hidreto formado é transportado até o separador gás-líquido e a partir deste momento a arsina é separada do líquido e direcionada ao atomizador de quartzo, com auxílio do gás argônio. A Figura 13 mostra a fotografia esquemática do sistema HG-AAS.

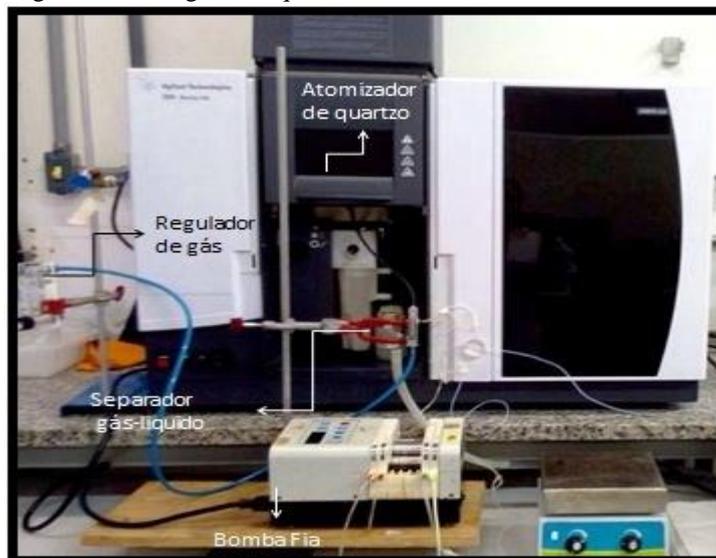
Figura 12 - Diagrama esquemático do sistema HG-FAAS.



Fonte: Do autor

Nota: Vazões 1- Amostra ( $1,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) 2- Carregador ( $1,25 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) 3- Gás de arraste ( $0,025 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) 4- Descarte ( $7,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ).

Figura 13 - Fotografia esquemática do sistema HG-FAAS.



Fonte: Do autor

Tabela 3 - Condições experimentais adotadas para especiação redox de arsênio por UV/PCHG-FAAS

Parâmetros	Condição
Comprimento de onda (nm)	193,7
Resolução espectral (nm)	0,5
Corrente de Lâmpada mA	10
Correção de fundo	Ligado
Tempo de espera (s)	30
Tempo de análise (s)	10
Quantidade de replicatas	3
Chama (Ar/acetileno)	13,5 L. min <sup>-1</sup> (Ar); 1,5 L. min <sup>-1</sup> (Acetileno)
Vazão do gás de Arraste (Argônio)	0,025mL. min <sup>-1</sup>
Tempo de residência no reator (s)	130
Bobina de reação (cm)	30

Fonte: Do autor

#### 4.2.4 Avaliação do sistema de geração, transporte e coleta de hidretos

Inicialmente, utilizou-se o sistema da Figura 12 para o estudo dos principais parâmetros envolvidos nas etapas de geração, transporte e coleta dos hidretos. Alguns parâmetros foram avaliados tais como a concentração do agente redutor (NaBH<sub>4</sub>), o comprimento da bobina de reação, fluxo de gás de arraste (Ar) e a concentração de ácido (HCl) para avaliar a eficiência do sistema de geração de hidretos a partir de diferentes formas químicas do analito (espécies). Além desses parâmetros, avaliou-se, também, a influência de diferentes ácidos inorgânicos e orgânicos em diferentes concentrações como no preparo e acidificação das soluções padrão/amostras (ácido clorídrico, ácido acético, ácido fórmico, ácido fosfórico e ácido nítrico). Esse estudo foi realizado, uma vez que muitos desses ácidos são empregados no sistema UV/PCVG-FAAS como doador de elétrons. Assim, a influência desses ácidos, no sistema THB-HG-FAAS, foi avaliada.

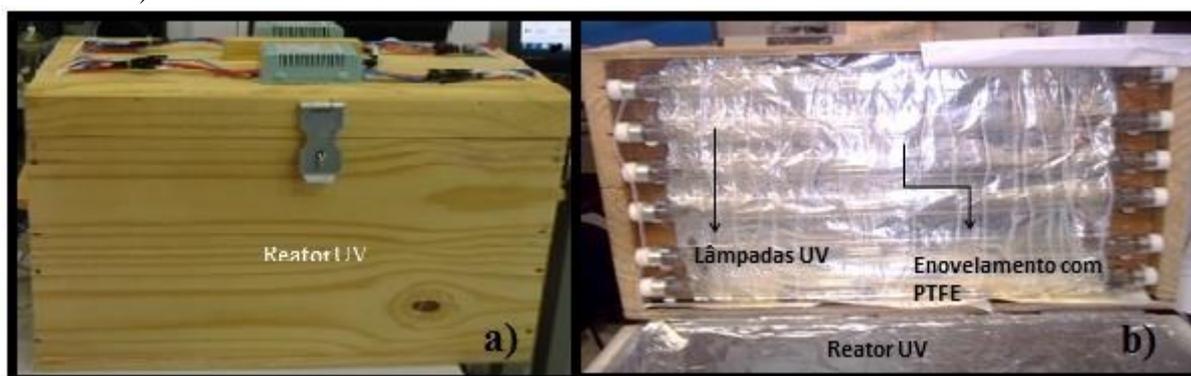
### 4.3 Otimização do sistema UV/PCHG-FAAS para a determinação de espécies de arsênio

Os diagramas apresentados nas Figuras 12 a 16 representam os sistemas HG-AAS e UV/PCHG-FAAS, respectivamente, empregados para a especiação de arsênio. Tais sistemas foram desenvolvidos, estudados e os principais parâmetros envolvidos na determinação das espécies de arsênio foram avaliados. A diferença dos sistemas deve-se a inserção do reator UV e o emprego de fotocatalisador (suspensão de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZnO}$ ). O reator fotocatalítico empregado foi construído em uma caixa de madeira fechada, com seis lâmpadas de mercúrio (15 W) enoveladas com um tubo de PTFE de 757 cm (figura 14).

No sistema da figura 15 as soluções padrões/amostras acidificadas, são bombeadas e na confluência X, mistura-se com o semiconductor, em suspensão. Essa mistura é submetida á radiação UV, no reator, no qual a lâmpada é enovelada com uma a bobina de PTFE para fotogeração em linha ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ ). Ao sair do reator, a solução encontra-se, na confluência Y, com redutor ( $\text{NaBH}_4$ ) e o carregador ( $\text{HCl}$ ), os quais reagem com o analito, na bobina de reação (B1), formando o hidreto de As, o qual é transportado, com auxílio do fluxo de gás argônio, até o separador gás líquido. A partir deste momento o hidreto de As é direcionado ao atomizador de quartzo, onde ocorre a determinação de As. Ao mesmo tempo, a vazão da solução remanescente, dentro do separador gás líquido, é controlada melhorando, assim, a geração de hidretos e, em seguida, a solução é descartada. A Figura 16 apresenta a fotografia esquemática do sistema UV/PCHG-FAAS.

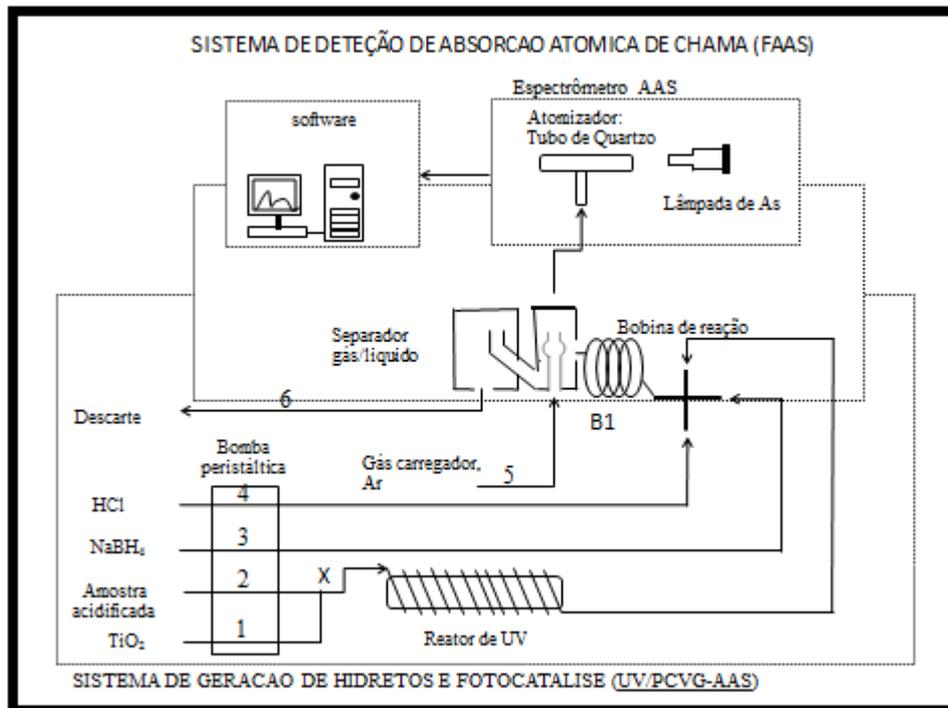
Figura 14 – Foto do reator UV para a geração de hidretos em linha:

- a) Reator UV fechado
- b) Reator UV aberto enovelado com fio PTFE



Fonte: Do Autor

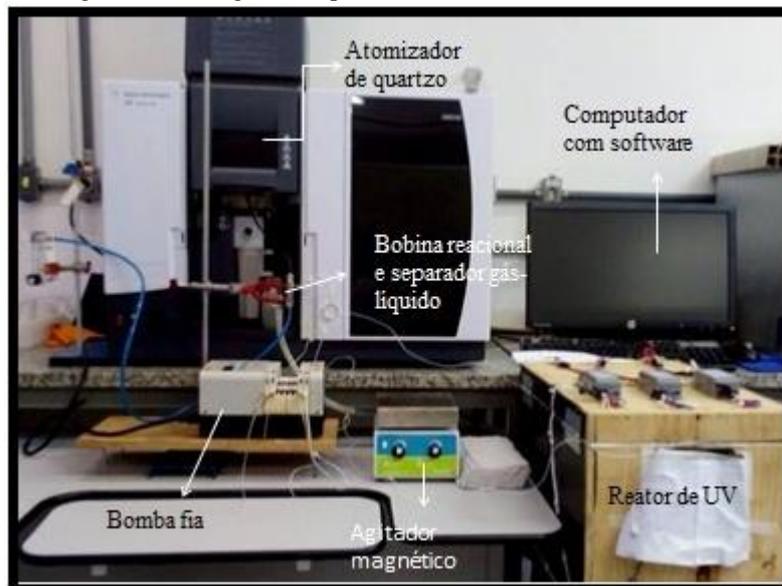
Figura 15 - Diagrama esquemático do sistema UV/PCHG-FAAS



Fonte: Do autor

Nota: Vazões 1- TiO<sub>2</sub> (3,5 mL.min<sup>-1</sup>) 2- Amostra (5,0 mL.min<sup>-1</sup>) 3- Carregador (1,5 mL.min<sup>-1</sup>) 4- HCl (1,5 mL.min<sup>-1</sup>) 5- Gás de arraste (0,025 mL.min<sup>-1</sup>) 6- Descarte (7,5 mL.min<sup>-1</sup>).

Figura 16 - Fotografia esquemática do sistema UV/PCHG-FAAS



Fonte: Do autor

### 4.3.1 Sistema de fotocatalise empregado para a especificação de arsênio

O sistema de fotocatalise em linha da Figura 15 foi utilizado para o estudo no qual foi avaliada o emprego de  $\text{TiO}_2$  na etapa de foto-oxidação de DMA e foto-redução das espécies de arsênio, DMA(oxidado) e As(V), à arsênio trivalente e/ou fotogeração/formação da arsina. O semicondutor foi utilizado como fotocatalisador e foi sintetizado de acordo com metodologia citada na seção 4.1.1 e caracterizado empregando técnicas adequadas (seção 4.1.2.). Avaliou-se a potencialidade da geração de hidretos utilizando o reator de UV sem o emprego do fotocatalisador. Outros parâmetros, como a concentração do fotocatalisador, concentração do carregador (HCl), tipo e concentrações dos ácidos orgânicos (doador de elétrons para o processo), tempo de exposição das soluções a energia UV, por meio da variação da velocidade da bomba peristáltica e pH da suspensão do fotocatalisador foram avaliados empregando o sistema em linha.

O comportamento dos dois semicondutores manométricos e as condições ótimas para a especificação de arsênio, tais como, a concentração do catalisador (semicondutor), tipo e concentrações dos ácidos orgânicos, carregador e tempo foram escolhidos visando uma maior eficiência do sistema e maior sensibilidade para as diferentes formas de arsênio. Após o estabelecimento das melhores condições de trabalho, para a especificação de arsênio, as amostras de água, sedimento e plantas, bem como, as amostras que receberam a adição de quantidades conhecidas de As(III), As(V) e DMA, foram analisadas empregando a extração ultrassônica, como preparo de amostra, para manter a integridades das diferentes formas de arsênio nas amostras, e a determinação/especificação empregando o sistema UV/PCHG-FAAS otimizado.

### 4.3.2 Preparo das amostras

Amostras de sedimento, foram coletadas de três pontos diferentes (Tabela 4) da região de Poços de Caldas-MG, foram maceradas para a diminuição do tamanho, após a etapa de secagem, visando uma maior eficiência no processo de extração química. As amostras das plantas, *Lemna minor*, cultivadas no laboratório de ecologia do ICT/UNIFAL-MG, foram identificadas e pesadas com aproximadamente 1,0g. As amostras (sedimentos e plantas) foram

secas em estufa a temperatura de 70 °C, até massa constante e, em seguida, foram transferidas para tubos de 15 mL e adicionados 10 mL da solução extratora, HCl 10 % (v.v<sup>-1</sup>), em cada tubo, e, em seguida, sonicadas em banho ultrassônico, por 10 min. A suspensão extratora foi centrifugada por 10 min a 1300 rpm, o sobrenadante foi separado e filtrado em membrana de acetato de celulose (0,45 µm), a parte sólida foi lavada com água e as soluções lavagens, mais o sobrenadante foram avolumados a 50 mL. Após a etapa de extração, procedeu-se a determinação das diferentes formas de arsênio, nas melhores condições para As(III), As(V) e DMA empregando o sistema UV/PCHG-FAAS. As amostras de água foram coletadas em três pontos diferentes (Tabela 4), armazenadas em frascos de polipropileno, *Nalgene*, previamente acondicionados com a própria amostra, e em seguida armazenadas a 4°C para posterior especiação empregando o método otimizado.

Tabela 4 – Locais de coletas das amostras ambientais

	Ponto	Localização	Data da coleta
Água 1	2	Represa Bortolan	31/10/2013
Água 2	9	INB	24/09/2013
Água 3	18	INB	18/12/2013
Sedimento 1	4	INB	17/12/2013
Sedimento 2	11	INB	19/06/2013
Sedimento 3	6	INB	24/09/2013

Fonte: Do Autor

O procedimento de preparo de amostra empregado no processo foi a extração sólido-líquido empregando energia ultrassônica (USLE) visando manter a integridade da forma química das espécies de arsênio. Para realizar o preparo das amostras foi necessário um estudo prévio de mapeamento do banho ultrassônico empregado, com o intuito de possibilitar uma quantidade maior de energia do processo, ou seja, uma menor perda da energia ultrassônica, obtendo-se, assim, uma maior eficiência do processo de das amostras e uniformidades para uma posterior análise.

Esse mapeamento foi realizado conforme descrito na literatura.<sup>77,78</sup> O mapeamento do banho ultrassônico foi realizado empregando-se soluções contendo KI e CCl<sub>4</sub>, as quais após a sonicação foram analisadas em um espectrômetro de absorção molecular no comprimento de onda de 352 nm. As amostras foram sonicadas empregando um banho

ultrassônico com capacidade de 1L, modelo USC-700 (Unique- Brasil), com frequência 50 Hz, potência de 55 W. Neste estudo nota-se que não há uma distribuição uniforme do campo ultrassônico, pois em uma posição a intensidade é maior do que no restante das posições, isto se deve ao fato que, em posições próximas do transdutor, tem-se maior intensidade de sonicação comparadas às posições mais distantes, indicando assim a região onde o fenômeno de cavitação é mais intenso para o processo de extração (USLE) das amostras. Essa posição, de maior intensidade, foi usada no estudo.

#### **4.3.3 Método de adição e recuperação nas amostras**

Anteriormente ao processo de adição/recuperação foram preparadas quatro soluções de arsênio com concentração conhecida de  $50,0 \mu\text{g L}^{-1}$  das diferentes formas de arsênio [As(III), As(V) e DMA]. Esse estudo foi empregado para verificar a eficiência do sistema de especiação das diferentes formas de arsênio empregando o sistema UV/PCHG-AAS e a avaliação de possíveis interferências no sistema de especiação.

As amostras de água naturais foram fortificadas com as espécies de arsênio [As(III), As(V), DMA] na concentração final de  $50,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de cada espécie e acidificadas com 8 % (v.v<sup>-1</sup>) ácido fórmico. As amostras de sedimento e plantas foram umidificadas com 1 mL de uma solução contendo as espécies de arsênio [As(III), As(V), DMA] na concentração de  $1,5 \text{ mg L}^{-1}$  de cada espécie de As, visando uma concentração final de  $50 \mu\text{g L}^{-1}$ , após o preparo das amostras e, em seguida, após a secagem, o mesmo preparo realizado para a amostra foi empregado para a extração das diferentes formas de arsênio. Após o preparo das amostras, por meio da extração ultrassônica, a quantificação das diferentes formas de arsênio foi realizada empregando as condições otimizadas no estudo para o sistema UV/PCHG-FAAS.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este trabalho tem seu início com o desenvolvimento de um procedimento para a especiação de As por THB/HG-FAAS e UV/PCHG-FAAS em amostras ambientais (água, sedimento e planta) empregando a extração ultrassônica (USLE).

### 5.1 Síntese e caracterização de catalisadores (semicondutores)

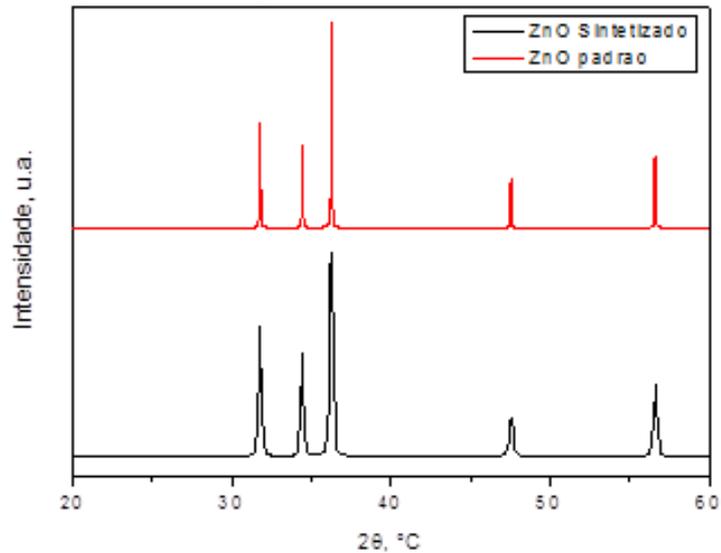
Os resultados apresentados são das análises de caracterização dos pós (ZnO e TiO<sub>2</sub>) obtidos através do Método de *Pechini*. Tais processos de caracterização visaram avaliar a eficiência da etapa de síntese dos semicondutores (fotocatalisadores) e a estrutura das fases obtidas, a qual influencia significativamente, o processo de fotocatalise.

#### 5.1.1 Difração de raio-X por pó (DRXP)

As amostras dos pós de ZnO (Figura17) e TiO<sub>2</sub> (Figura 18) foram analisadas com tratamento térmico de 600 °C por 2 h.

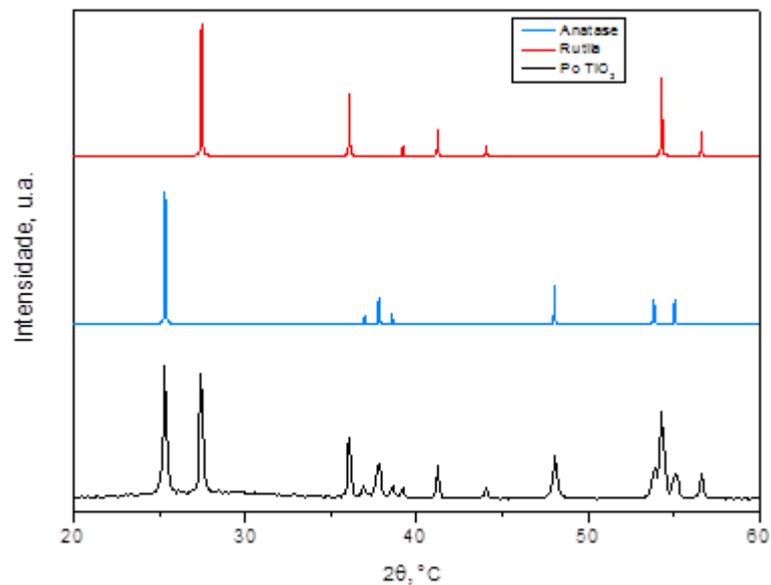
Com o difratograma de raio X da amostra de ZnO pode-se observar, que para amostra obtida pelo método *Pechini* ocorreu a formação da fase wurtzita (ficha 36-1451), pode-se confirmar pelos HKL (100), (002), (101),(102), (110), sendo assim a amostra tem apenas a fase wurtzita.

Figura 17 - Difratoograma de raio- X do semiconductor ZnO



Fonte: Do autor

Figura 18 - Difratoograma de raio- X do semiconductor TiO<sub>2</sub>



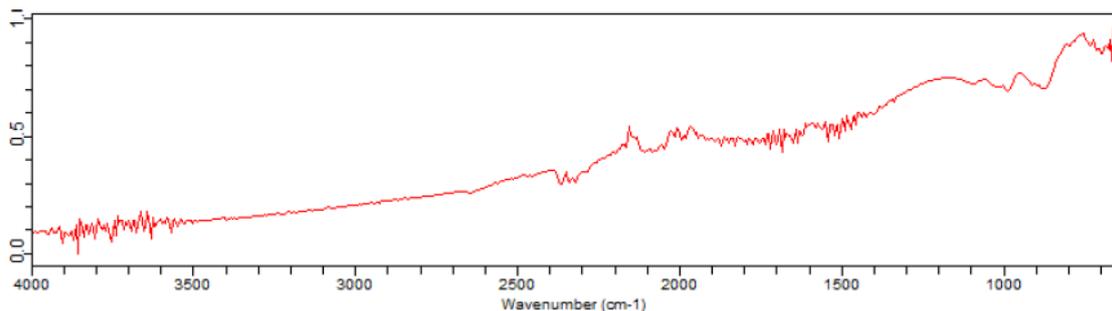
Fonte: Do autor

Com o difratograma de raio X da amostra de TiO<sub>2</sub>, pode-se observar que para amostra obtida pelo método *Pechini* ocorreu a formação da fase anatase (ficha 21-1272) e fase rutilo (ficha 65-0192), pode-se confirmar pelos HKL (101),(101), (200),(111), (210), (211), (220) da fase anatase e HKL (101), (103), (004), (112), (200), (202), (105), (211) da fase rutilo, sendo assim a amostra obtida foi uma mistura das fases anatase e rutilo.

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

A técnica de espectroscopia de absorção no infravermelho foi utilizada como técnica auxiliar para a verificação da presença de matéria orgânica remanescente nas amostras. As amostras de ZnO e TiO<sub>2</sub> (Figuras 19 e 20) foram caracterizadas por FTIR (ATR).

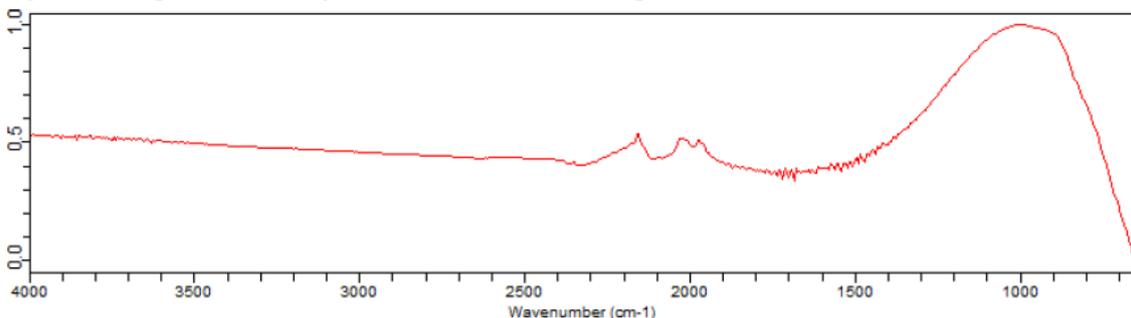
Figura 19 - Espectro de absorção de infravermelho (FTIR) para o semicondutor ZnO



Fonte: Do autor

No espectro de absorção do ZnO sintetizado ( Figura 19), não foram observadas bandas significativas de absorção nos comprimentos de 2450 cm<sup>-1</sup>, 2100 cm<sup>-1</sup>, essas provenientes das ligações C-H e C≡C<sup>80</sup>, respectivamente, os quais poderiam indicar impurezas no material, uma vez que, a calcinação não seria efetiva e o óxido não estaria totalmente puro. Bandas de absorção do ZnO surgem no comprimento de onde de 475 cm<sup>-1</sup> correspondente a vibração de alongamento Zn-O.<sup>81,82,83</sup> Assim, devido a limitação técnica do equipamento não foi possível observar esse tipo de identificação.

Figura 20 - Espectro de absorção de infravermelho (FTIR) para o semicondutor TiO<sub>2</sub>



Fonte: Do autor

No espectro de absorção de infravermelho do TiO<sub>2</sub> sintetizado, pode-se observar uma banda, relativamente pequena, em 2100 cm<sup>-1</sup> atribuída a ligação C≡C.<sup>80</sup> Outra banda, relativamente pequena, em 1097cm<sup>-1</sup> foi observada, atribuída a ligação C-O-Ti. Essa duas bandas sugerem uma pequena contaminação de resíduo do polímero, o que pode indicar a

necessidade de uma maior calcinação. Da mesma maneira que para ZnO, a ligação Ti-O-Ti aparece na banda de absorção  $440\text{ cm}^{-1}$ .<sup>83,84</sup> Entretanto, devido a limitação técnica do equipamento, não foi possível observar esse tipo de identificação.

## 5.2 Sistema de geração de hidretos para a especiação química

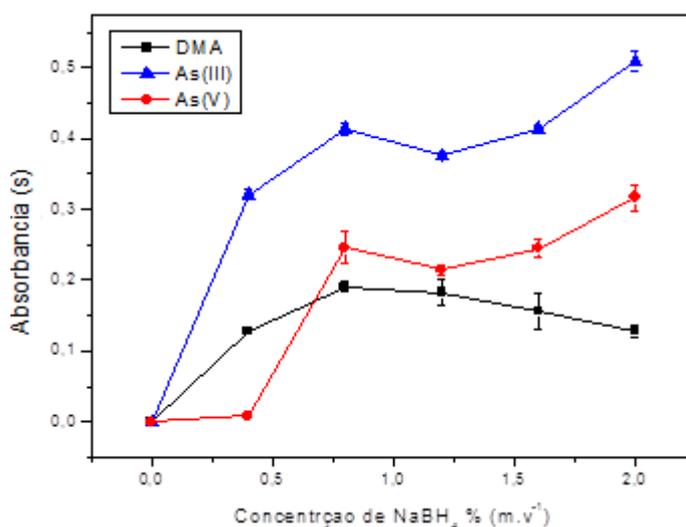
Os principais parâmetros que influenciam no processo de geração de hidretos foram estudados, sendo que a concentração do ácido (HCl) pode influenciar na eficiência do processo de geração de hidretos, de acordo com o elemento a ser determinado e a forma química desse elemento. Assim, os ácidos geralmente utilizados, na etapa de preservação e/ou preparo das amostras, foram avaliados, bem como seus efeitos, tanto na geração de hidretos quanto na eficiência da PCHG.<sup>58</sup> Tais parâmetros podem influenciar, de maneira significativa, na eficiência e na seletividade do sistema de geração de hidretos, principalmente, no sistema PCHG.

### 5.2.1 Influência da concentração do redutor, $\text{NaBH}_4$

A solução de tetrahidroborato de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ) pode ser, rapidamente, decomposta em  $\text{pH} < 1$ , tendo como resultado a diminuição da formação de hidrogênio nascente, responsável pela formação do hidreto e por esse motivo a solução de  $\text{NaBH}_4$  é preparada em meio alcalino. O estudo da influência do  $\text{NaBH}_4$ , como redutor químico, está diretamente relacionado a eficiência do processo de geração de hidretos. Desta forma, foi estudada a concentração de  $\text{NaBH}_4$  no intervalo de [0,4; 0,8; 1,0; 1,2; 1,6; 2,0% (m.v<sup>-1</sup>) ] em 0,5% (m.v<sup>-1</sup>) de NaOH, mantendo os parâmetros (HCl, concentração de arsênio, gás de arraste) fixos. A variação da concentração de  $\text{NaBH}_4$  foi estudada, a fim de se estabelecer a melhor resposta para o sistema proposto. A Figura 21 ilustra o comportamento obtido com a variação da quantidade de redutor ( $\text{NaBH}_4$ ) das diferentes formas de arsênio. Nas condições estudadas observasse um aumento gradativo, da absorbância em função do aumento da concentração do agente redutor, atingindo seu valor máximo para a solução de 2% (m.v<sup>-1</sup>) de  $\text{NaBH}_4$  para iAs e 0,8% (m.v<sup>-1</sup>) para DMA. Entretanto, o valor de absorbância de iAs [As(III) e As(V)]

variaram pouco em uma faixa de concentração de [0,8 a 1,6 % (m.v<sup>-1</sup>)]. Uma possível explicação, para esse comportamento, é a maior eficiência do processo de transferência do hidrogênio à molécula de arsênio quando submetida a maiores concentrações da espécie redutora. Porém, o comportamento para a espécie DMA, é diferente para concentrações maiores de agente redutor, uma vez que a absorbância diminui gradativamente, quando submetida a concentrações, da espécie redutora, maiores que 0,8 % (m.v<sup>-1</sup>), possivelmente, devido à rápida geração de arsina para um mesmo tempo de leitura. Essa variação de sinal pode ser caracterizada pela diferença cinética na etapa de formação do hidreto, que pode ser entendida por meio da baixa velocidade na transferência do hidrogênio da espécie redutora para o elemento formador de hidreto. Essa baixa velocidade ocorre devido à quantidade de átomos de oxigênio presente na estrutura das diferentes espécies de arsênio, a qual dificulta o ataque do hidrogênio ao átomo formador de hidreto, ou seja, As(III) (H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>) possui menos oxigênio que As(V) (H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>). O DMA (H<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>AsO<sub>3</sub>) além do oxigênio possui um grupo metil, o qual pode dificultar ainda mais o ataque do hidrogênio ao átomo central.

Figura 21 - Influência da concentração de NaBH<sub>4</sub> no processo de geração de hidretos de As (20 µg L<sup>-1</sup>), empregando NaOH 0,5% (m.v<sup>-1</sup>), vazão de Ar de 0,025 mL.min<sup>-1</sup> e 2% (v.v<sup>-1</sup>) HCl



Fonte: Do autor

Assim, a concentração de 0,8% (m.v<sup>-1</sup>) NaBH<sub>4</sub> foi selecionada para os estudos subsequentes, a fim de garantir uma condição favorável para a reação, minimizando fatores negativos ao processo e a eficiente geração das espécies de arsênio. Concentrações maiores ou iguais a 2,0% (m.v<sup>-1</sup>) resultaram em uma grande turbulência no sistema, pois tende a gerar muito hidrogênio, dificultando assim, a separação e o transporte do hidreto.<sup>88-90</sup>

Outro parâmetro avaliado foi a influência do hidróxido de sódio na solução redutora. O estudo visa encontrar a concentração ótima a ser empregada, para o preparo da

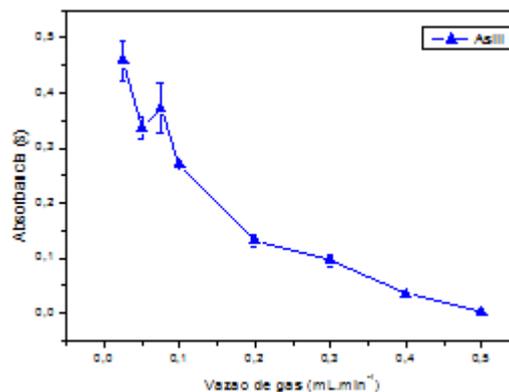
solução de  $\text{NaBH}_4$ , visando a estabilização da mesma. Desta maneira, o estudo foi realizado com a variação da concentração de  $\text{NaOH}$  [0,2; 0,4; 0,5; 0,8; 1,0; 1,5% (m.v<sup>-1</sup>)], mantendo constante os outros fatores. Nesse estudo observa-se que a absorvância de  $\text{As(III)}$  diminuiu uma ampla faixa de concentração [0,2 -1,5% (m.v<sup>-1</sup>)]. Provavelmente, esse feito ocorre, devido a oxidação de  $\text{As(III)}$  a  $\text{As(V)}$ , antes da conversão em arsina ( $\text{AsH}_3$ ). Portanto, a concentração de 0,5 % (m.v<sup>-1</sup>)  $\text{NaOH}$  na solução redutora foi selecionada para os estudos subsequentes.

### 5.2.2 Influência da vazão do argônio no transporte do hidreto

A variação da vazão do argônio foi estudada, a fim de se estabelecer a melhor relação para o transporte dos hidretos no sistema proposto. O estudo avaliou a variação de vazão na faixa de 0,025 a 0,5 mL.min<sup>-1</sup> mantendo-se os outros parâmetros fixos (Figura 22). Nesse estudo pode-se observar a relação entre o aumento da vazão de  $\text{Ar}$  com o decréscimo da absorvância do arsênio. Em valores acima de 0,1 mL.min<sup>-1</sup> a absorvância de arsênio diminuiu, dificultando assim que toda arsina gerada no sistema, fosse transportada, eficientemente, ao atomizador ou uma dispersão do gás.

Assim, a vazão 0,025 mL.mins<sup>-1</sup> de  $\text{Ar}$ , no transporte do hidreto, foi selecionada para os estudos subsequentes uma vez que, uma melhor a absorvância, foi obtida nessa condição.

Figura 22 - Influência da vazão de gás  $\text{Ar}$  no sistema de geração de hidretos. A concentração de  $\text{As}$  ( $20 \mu\text{g L}^{-1}$ ),  $\text{NaBH}_4$  [0,8% (m.v<sup>-1</sup>)],  $\text{NaOH}$  0,5% (m.v<sup>-1</sup>), vazão de  $\text{Ar}$  de 0,025 mL min<sup>-1</sup> e 2% (v.v<sup>-1</sup>)  $\text{HCl}$  foram mantidos constantes.

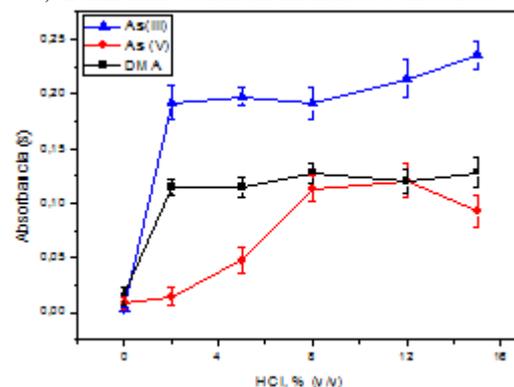


Fonte: Do Autor

### 5.2.3 Influência da concentração de ácido clorídrico (HCl)

A variação da concentração de HCl foi estudada, a fim de se estabelecer a melhor resposta para o sistema proposto. A Figura 23 mostra as respostas obtidas com a otimização da concentração de HCl ( $1,5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ). O estudo da influência de HCl foi realizado no intervalo de concentração de 2 à 15,0 % (v.v<sup>-1</sup>) e mantendo as concentrações de NaBH<sub>4</sub> ( $0,8 \text{ m} \cdot \text{v}^{-1}$ ) e das espécies de arsênio ( $20 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) fixas. Nesse estudo observa-se que a absorvância de As(III) varia pouco em uma ampla faixa de concentração ácida [2,0 -15,0% (v.v<sup>-1</sup>)]. Entretanto, para a espécie As(V) maiores absorvâncias foram obtidas com concentração de HCl entre 8,0% (v.v<sup>-1</sup>) e 12,0% (v.v<sup>-1</sup>), devido possivelmente, a diminuição da velocidade de decomposição (hidrólise ácida) do agente redutor. Para a espécie orgânica DMA, observa-se um comportamento semelhante ao As(III), possivelmente, devido a uma cinética de transferência do hidrogênio ao átomo de As, semelhante entre as espécies DMA a As(III) em maiores quantidades de ácido clorídrico (maiores que 2,0 % (v.v<sup>-1</sup>) HCl. Para a sequência do estudo foi definida a concentração de 2 % (m.v<sup>-1</sup>), uma vez que, apenas As(III) gera hidreto, quantitativamente, nessa condição, visando a especificação de As empregando o sistema UV/PCHG-FAAS.

Figura 23 – Influência da concentração de HCl no sistema de geração de hidretos proposto para as diferentes formas de As [As(III),As(V) e DMA]. A concentração de As ( $20 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ), NaBH<sub>4</sub> [ $0,8\% \text{ (m} \cdot \text{v}^{-1})$ ], NaOH,  $5\% \text{ (m} \cdot \text{v}^{-1})$  vazão de Ar de  $0,02 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  foram mantidos constantes.



Fonte: Do autor

### 5.3 Sistema fotocatalítico para a geração de hidretos (PCHG) visando à especiação de As

O sistema PCHG foi avaliado empregando a fotólise, ou seja, sem o emprego de fotocatalisador. Para esse estudo, uma solução de As(III) com concentração de  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  e água, sem o emprego de  $\text{NaBH}_4$ , foi injetada no sistema com e sem a incidência da irradiação UV e com diferentes tempos de residência na bomba peristáltica (24 a 478 segundos). Primeiramente, foi estudado o tempo de exposição das soluções no reator para essa avaliação, foram medidos os tempos de exposição para os diferentes tempos de residência na bomba peristáltica. Nesse estudo, o menor tempo de residência proporcionou uma exposição de 478 segundos e o maior tempo de residência uma exposição de 24 segundos (Tabela 5). Dessa maneira, os tempos de reação foram determinados, de acordo com o tempo de residência, mantendo a bobina de fotocatalise fixa (757 cm).

Tabela 5 - Influência do tempo de residência no reator.

Tempo de residência (s)
478
238
130
85
34
32
31
30
28
26
24

Fonte: Do autor

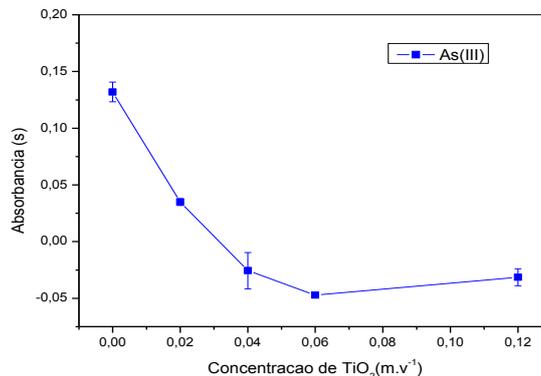
Assim, o tempo de residência de 130 segundos, na bomba peristáltica, foi selecionado para os estudos subsequentes, uma vez que, neste tempo de exposição, a quantidade de arsina gerada e transportada ao separador proporcionou uma maior absorvância. Estudos preliminares demonstraram que o reator UV não tem condições de gerar hidretos sem o fotocatalisador, sendo essencial o emprego do mesmo para a fotoredução/fotogeração de hidretos a partir de diferentes formas de arsênio. Assim, foi iniciado o estudo de fotocatalise

heterogênea empregando  $\text{TiO}_2$ , sendo este fotocatalisador o mais estudado no sistema de PCHG.

### 5.3.1 Catalisador (fotoctalisador) $\text{TiO}_2$ nanoparticulado aplicado a PCHG

O óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) é o semicondutor mais empregado em processos oxidativos avançados. O emprego de  $\text{TiO}_2$  no processo fotocatalítico de geração de hidretos (PCHG) possui inúmeras vantagens, dentre as quais podemos destacar a melhora na eficiência da geração de hidretos e a possibilidade de utilização da banda de redução para a fotoredução da espécie com uma menor velocidade de geração de hidretos.<sup>37,59,91-93</sup> Entretanto, a presença de uma elevada quantidade do catalisador pode acarretar um efeito negativo ao processo. Dentre as desvantagens, apresenta-se a possibilidade de maior índice de espalhamento da radiação incidente com possível perda de eficiência do sistema. Outro fator importante para é o estudo da massa de catalisador, pois à adsorção de arsênio a superfície do catalisador, devido à carga residual do semicondutor. Assim, o comportamento do fotocatalisador foi avaliado empregando diferentes concentrações de  $\text{TiO}_2$  (0,02, 0,04, 0,06, 0,12  $\text{g L}^{-1}$ ) em linha, com um tempo de exposição de, aproximadamente, 130 segundos, mantendo fixas a concentração de  $\text{NaBH}_4$  (0,8%  $\text{m.v}^{-1}$ ) e a concentração do  $\text{HCl}$  (2%  $\text{v.v}^{-1}$ ), Figura 24.

Figura 24 - Influência da concentração de fotocatalisador no sistema proposto para espécie de As(III). As concentrações de As ( $50 \mu\text{g L}^{-1}$ ),  $\text{NaBH}_4$  [0,8% ( $\text{m.v}^{-1}$ )],  $\text{NaOH}$  0,5% ( $\text{m.v}^{-1}$ ), vazão de Ar de  $0,025 \text{ mL.min}^{-1}$  e 2% ( $\text{v.v}^{-1}$ )  $\text{HCl}$  formam mantidos constantes.



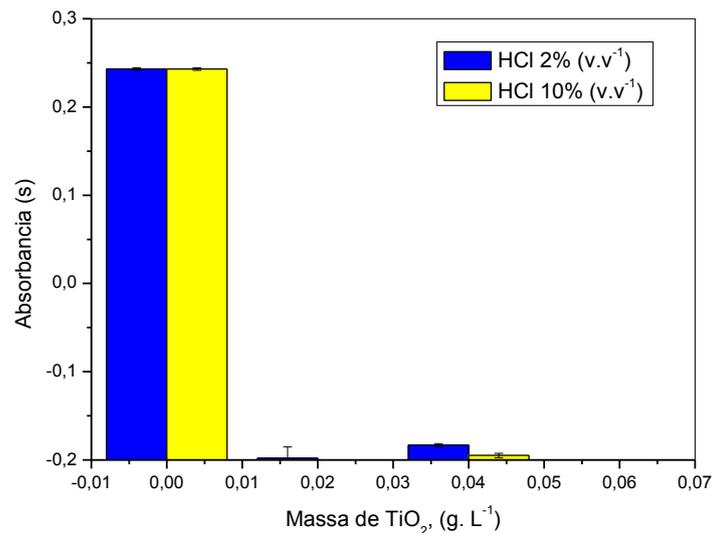
Fonte: Do autor

Esse estudo evidenciou a ação do catalisador, uma vez que com o emprego do mesmo a absorbância diminuiu acentuadamente, aproximadamente, 80% com o emprego do fotocatalisador, possivelmente devido à ação apenas da banda de valência. Esse resultado

sugere que o catalisador atua reduzindo As(III) a As(I) ou As<sup>0</sup>, empregando a banda de condução e/ou oxidando As(III) a As(V), na banda de oxidação, espécies que não geram hidretos ou geram em uma velocidade lenta.

Visando a informação de qual banda está atuando no processo, banda de condução ou valência, foi avaliado o comportamento do fotocatalisador empregando diferentes concentrações do ácido clorídrico 2,0 e 10 % (v v<sup>-1</sup>), com concentrações de TiO<sub>2</sub> (0,02, 0,04, 0,06, 0,12, gL<sup>-1</sup>), mantendo-se constante os outros fatores, como concentração de NaBH<sub>4</sub>, vazão do gás de arraste, Figura 25. Esse estudo sugere a ação da banda de condução (redução), visto que em maiores valores de acidez, o ataque do hidrogênio ao átomo central é possível e assim observasse a formação do hidreto. Nesse sentido, sugere-se o emprego da banda de redução no sistema de fotocatalise.

Figura 25 - Influência de diferentes concentrações de HCl no sistema de fotocatalise proposto para espécie de As(III). A concentração de As (50 µg L<sup>-1</sup>), NaBH<sub>4</sub>[0,8% (m.v<sup>-1</sup>)], NaOH 0,5% (m.v<sup>-1</sup>), vazão de Ar de 0,025 mL.min<sup>-1</sup> foram mantidos constantes.



Fonte: Do Autor

Assim o estudo reforçou a ação do catalisador, uma vez que com o emprego do mesmo, a absorbância diminuiu acentuadamente, como visto anteriormente, independente do aumento da quantidade de H<sup>+</sup> no meio, com a variação na concentração do ácido, não é possível observar sinal de As. Escolheu-se, então, a concentração de 2,0% (v.v<sup>-1</sup>) de HCl para posteriores estudos, pois nesta concentração a espécie de As(III) gera hidreto quantitativamente.

### 5.3.1.1 Avaliação do emprego de ácidos orgânicos (doador de elétrons no sistema)

Com a avaliação do comportamento do sistema PCHG na geração de hidretos de As(III) visando a especiação de arsênio, foi demonstrado anteriormente que a eficiência do processo de fotocatalítica de geração de hidretos (PCHG) é dependente de uma espécie doadora de elétrons, que na maioria das vezes é um composto orgânico, como, por exemplo, (ácido fórmico, ácido acético, ácido oxálico). Assim, foram avaliados diferentes concentrações dos ácidos orgânicos, acético e fórmico, no intervalo de 2 à 15,0 % (v.v<sup>-1</sup>), com o emprego do fotocatalisador TiO<sub>2</sub>. Para esse estudo, foram avaliados diferentes concentrações dos ácidos acético (Figura 26a) e fórmico (Figura 26b), no intervalo de 2 à 15,0 % (v.v<sup>-1</sup>) para a fotocatalise de diferentes espécies de As [As(III), As(V) e DMA] com concentração de 50 µg L<sup>-1</sup>, solução 2,0 % HCl (v.v<sup>-1</sup>), 0,8% NaBH<sub>4</sub> (m.v<sup>-1</sup>), suspensão de 0,02g de TiO<sub>2</sub> (fotocatalisador) e tempo de exposição de 130 segundos. Estes parâmetros foram escolhidos anteriormente e fixados.

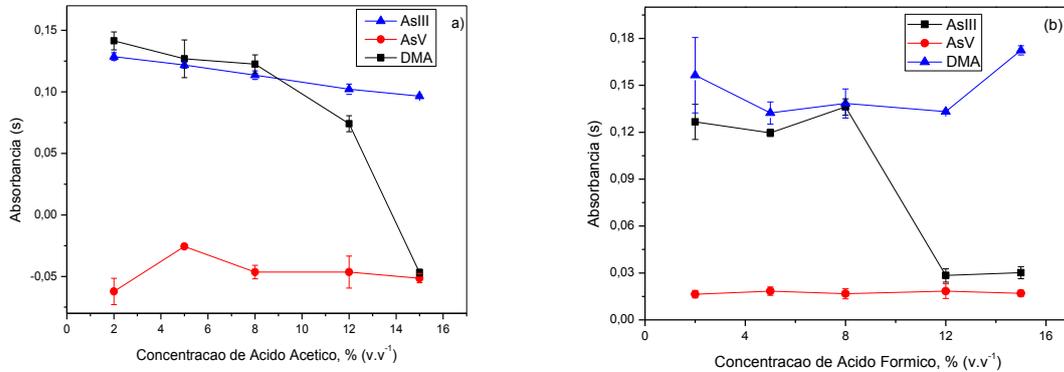
O primeiro ácido orgânico avaliado foi ácido acético, no intervalo de concentração de 2 à 15,0 % (v.v<sup>-1</sup>), empregando o sistema de fotocatalise. Nesse estudo observa-se que a absorbância de As(III) varia pouco em uma ampla faixa de concentração ácida [2,0 -15,0 % (v.v<sup>-1</sup>)], obtendo-se maior sinal de absorbância quando 2,0% (v.v<sup>-1</sup>) foi empregado. Para as espécies As (V) não foram observadas variações, significativas, no sinal de absorbância, no intervalo de concentração estudado [(2,0 -15,0% (v.v<sup>-1</sup>)]. Para DMA nota-se que com o aumento da concentração a absorbância diminui, acentuadamente, após 8,0% (v.v<sup>-1</sup>), sendo a maior absorbância em 2,0% (v.v<sup>-1</sup>). Esse resultado pode ser devido a menor eficiência de degradação do DMA com o aumento do ácido acético. Para o ácido acético qualquer ponto na faixa de concentração entre [2,0-8,0% (v.v<sup>-1</sup>)] pode ser selecionado, figura (26a).

Outro ácido orgânico estudado foi o ácido fórmico, no intervalo de 2 à 15,0 % (v.v<sup>-1</sup>), e nesse estudo pode-se observar um comportamento similar ao observado para ácido acético, entretanto, o ácido fórmico resultou em um sistema com menor turbulência, pois o ácido fórmico tende a gerar uma menor quantidade de espécies na fase gasosa, como por exemplo H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> no sistema, frutos da oxidação do ácido orgânico, afetando menos o transporte de hidreto, comparado ao ácido acético. Uma possível explicação para esse comportamento é a quantidade de grupos metil na estrutura molecular do ácido, ou seja, menos grupamentos – CH<sub>3</sub>, gerando menor quantidade de moléculas gasosas (CO, CO<sub>2</sub>). Assim, ácido fórmico 8,0% (v.v<sup>-1</sup>) foi selecionado para a sequência dos estudos

Figura 26 - Influência da concentração dos ácidos orgânicos no sistema de fotocatalise proposto para diferentes espécies de As [As(III), As(V) e DMA]:

a) ácido acético

b) ácido fórmico, ambas com 0,02g de  $\text{TiO}_2$ , concentração de As ( $50 \mu\text{g L}^{-1}$ ),  $\text{NaBH}_4$  [0,8% (m.v<sup>-1</sup>)],  $\text{NaOH}$  0,5% (m.v<sup>-1</sup>), vazão de Ar de  $0,025 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  e 2% (v.v<sup>-1</sup>) HCl forma mantidos constantes.



Fonte: Do Autor

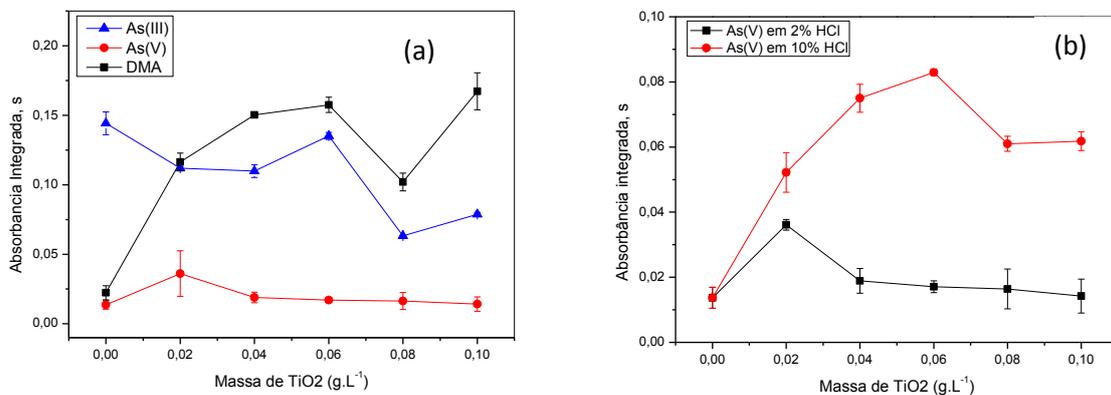
### 5.3.1.2 Influência da concentração da suspensão de semicondutor no sistema UV/PCHG

Para esse estudo, foram avaliados diferentes valores de concentração para a suspensão do fotocatalisador  $\text{TiO}_2$  (0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,10)  $\text{g L}^{-1}$ , com concentração de ácido clorídrico 2 % (v.v<sup>-1</sup>) (Figura 27a), soluções de diferentes espécies de As [As(III), As(V) e DMA] com concentração de  $50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  e acidificadas com ácido fórmico 8% (v.v<sup>-1</sup>) e água, com emprego de 0,8%  $\text{NaBH}_4$  (m.v<sup>-1</sup>) e tempo de residência no reator de 130 segundos. Estes parâmetros foram escolhidos e fixados, introduzidos no sistema com a incidência da luz, Figura 27a.

Figura 27 - Estudo da massa do fotocatalisador  $\text{TiO}_2$  no sistema de fotocatalise proposto para:

a) diferentes espécies de As [As(III), As(V) e DMA] com 8% (v.v<sup>-1</sup>) ácido fórmico empregando 2% (v.v<sup>-1</sup>) HCl

b) As(V) em 2% e 10% (v.v<sup>-1</sup>) HCl. A concentrações de As ( $50 \mu\text{g L}^{-1}$ ),  $\text{NaBH}_4$ [0,8% (m.v<sup>-1</sup>)],  $\text{NaOH}$  0,5% (m.v<sup>-1</sup>), vazão de Ar de  $0,025 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  foram mantidas constantes.



Fonte: Do Autor

O estudo da massa do  $\text{TiO}_2$  (fotocatalisador), empregado no sistema fotocatalítico, demonstrou que em suspensões menores que  $0,04$  e  $0,02 \text{ g L}^{-1}$  as absorvâncias não são significativas, para  $\text{As(V)}$  e DMA, respectivamente. Para  $\text{As(III)}$ , foi possível a geração de hidretos, quantitativamente, empregando qualquer massa do fotocatalisador, até mesmo sem a presença do catalisador, fornecendo, assim, um comportamento homogêneo no intervalo de concentração estudado. Entretanto, para a geração de hidreto a partir da espécie DMA a presença do semicondutor foi necessária, visto que, sem o mesmo não se observou a geração de hidretos. Já para a espécie  $\text{As(V)}$ , não foi possível gerar hidreto no intervalo de concentração estudado, possivelmente, devido uma ineficiência na destruição da estrutura  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  ou na redução dessa estrutura  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ , o que poderia facilitar o ataque do hidrogênio ao átomo central (As). Assim, a concentração escolhida, para os próximos estudos, foi de  $0,06 \text{ g L}^{-1}$ , pois nesta concentração as espécies  $\text{As(III)}$  e DMA geram hidreto.

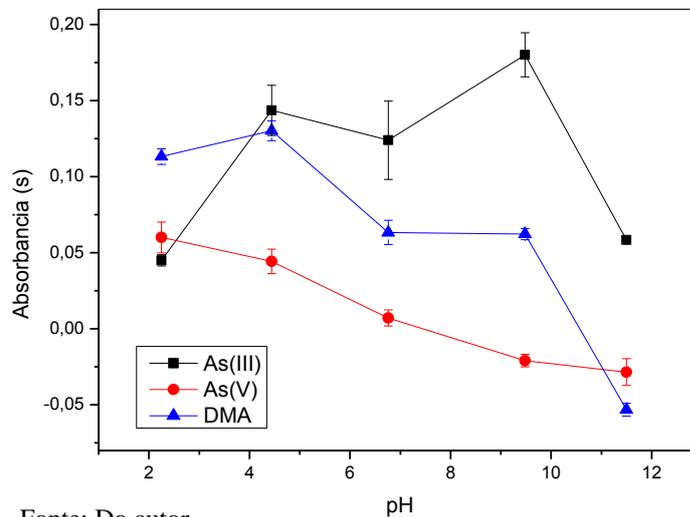
Devido ao problema observado para  $\text{As(V)}$  um estudo similar foi realizado, empregando diferentes valores de concentração da suspensão do fotocatalisador  $\text{TiO}_2$  ( $0,02$ ;  $0,04$ ;  $0,06$ ;  $0,08$ ;  $0,10$ )  $\text{g L}^{-1}$ , com concentração de ácido clorídrico  $10\%$  ( $\text{v.v}^{-1}$ ) (Figura 27b), com concentração de  $50 \mu\text{g L}^{-1}$   $\text{As(V)}$  e acidificadas com ácido fórmico  $8\%$  ( $\text{v.v}^{-1}$ ) e água, com emprego de  $0,8\%$   $\text{NaBH}_4$  ( $\text{m.v}^{-1}$ ) e tempo de residência no reator de 130 segundos. O comportamento encontrado empregando solução  $10\%$  ( $\text{v.v}^{-1}$ )  $\text{HCl}$  foi similar para as espécies  $\text{As(III)}$  e DMA, em comparação ao comportamento empregando solução  $2\%$  ( $\text{v.v}^{-1}$ )  $\text{HCl}$ . Assim, para  $\text{As(V)}$  uma melhora significativa foi observado, quando a solução  $10\%$  ( $\text{v.v}^{-1}$ )  $\text{HCl}$  foi empregado, pois estudos preliminares indicaram que  $\text{As(V)}$  gera hidreto nessa condição. Uma possível explicação para esse fato é o aumento da velocidade da hidrólise do agente redutor com o aumento da acidez do meio reacional, favorecendo a transferência do hidrogênio ao átomo de arsênio na estrutura  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ .

### 5.3.1.3 Estudo do efeito da concentração ácida no processo fotocatalítico empregando o fotocatalisador $\text{TiO}_2$

Para esse estudo, foram avaliados diferentes valores de pH na suspensão do fotocatalisador (Figura 28), diferentes espécies de As [ $\text{As(III)}$ ,  $\text{As(V)}$  e DMA] com concentração de  $50 \mu\text{g.L}^{-1}$ , já acidificadas com ácido fórmico ( $2\%$ ,  $8\%$  e  $2\%$  ( $\text{v.v}^{-1}$ ) respectivamente) e água, com emprego de suspensão de  $0,02\text{g}$  de  $\text{TiO}_2$  (fotocatalisador),

tempo de residência 130 segundos no reator, injetadas no sistema com a incidência da luz, Figura 28.

Figura 28 - Influência da concentração ácida e carregador no sistema de fotocatalise proposto para diferentes espécies de As [As(III), As(V) e DMA] em 2% (v. v<sup>-1</sup>) HCl. Os outros parâmetros foram mantidos fixos: 8% (v.v<sup>-1</sup>) ácido fórmico, 50 µg L<sup>-1</sup> de As, NaBH<sub>4</sub>[0,8% (m.v<sup>-1</sup>)], NaOH 0,5% (m.v<sup>-1</sup>), vazão de Ar de 0,025 mL.min<sup>-1</sup>



Fonte: Do autor

O estudo da variação da influência do pH na suspensão de catalisador está ilustrado na Figura 28. Nota-se que com aumento da faixa de pH a absorbância de As(III) aumentou, sendo seu maior valor em pH 4. Para espécies de As(V) e DMA com aumento do pH suas absorbâncias diminuem, sendo os maiores valores de absorbâncias em pH 2 e pH 4 respectivamente. Esse comportamento pode ser mais bem explicado com base nas características físico-químicas do semicondutor em diferentes valores de pH. O ponto de carga zero (PCZ) do semicondutor é influenciada pelo pH, principalmente, devido a adsorção de ânions e cátions em sua superfície. O PCZ é determinado pelo pH do meio reacional e possui uma condição elétrica neutra, para o TiO<sub>2</sub>, em pH 6,8, devido ao balanço de carga das partículas do semicondutor. Quando o pH < pH<sub>PCZ</sub>, existe uma maior presença de íons H<sup>+</sup> na solução, favorecendo o equilíbrio de protonação do semicondutor, o qual se apresenta hidroxilada em meio aquoso (TiOH → TiOH<sub>2</sub><sup>+</sup>). Nesse sistema o semicondutor está carregado positivamente, conseqüentemente, aumentando a repulsão entre as espécies carregadas positivamente e atraindo as espécies de carga opostas H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>. Para soluções em pH 2 o As(V) pode ser encontrado nas formas H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup> (pK<sub>a1</sub>= 2,2). Entretanto, um comportamento diferente é observado com o aumento do pH no meio reacional, devido a escassez de íons H<sup>+</sup>, favorecendo sua dissociação da superfície hidroxilada das partículas de semicondutor, anteriormente neutras em pH 6 [TiOH (pH~6) → TiO<sup>-</sup> (pH>6,8)]. Nesse caso

observasse a repulsão das espécies ( $\text{HAsO}_4^{2-}$  e  $\text{AsO}_4^{3-}$ ), produzidas nos maiores valores de pH, pelo semiconductor. Entretanto, para a espécie DMA, o comportamento observado é relativamente diferente, possivelmente devido à estrutura da molécula ( $\text{CH}_3\text{H}_2\text{AsO}_3$ ) que nesse caso possui um grupo metil, o qual pode estabilizar a carga na estrutura da molécula. Para a espécie de As(III) nenhuma melhora no processo foi observado, possivelmente, devido a eficiência da espécie na geração de hidreto e não há necessidade de atuação do catalisador. A diminuição acentuada no sinal de As(III) em pH 12 pode ser devido a precipitação da espécies na forma de óxido ou hidróxido.

Devido ao possível mecanismo de interação do catalisador em diferentes valores de pH, para cada espécie de arsênio, sugerido acima, as suspensões em pH 4 influenciaram menos no processo fotocatalítico favorecendo, possivelmente, a atração eletrostática entre analito e semiconductor para o DMA. Comportamento similar foi encontrado empregando solução 10% ( $\text{v.v}^{-1}$ ) HCl como carregador.

### **5.3.2 Catalisador (fotoctalisador) ZnO nanoparticulado aplicado a PCHG**

Outro fotocatalisador utilizado é o oxido de zinco (ZnO), neste estudo foram avaliados o emprego de ácidos orgânicos, massa do fotocatalisador, efeito da concentração ácida, empregando o sistema PCHG.

#### **5.3.2.1 Avaliação do emprego de ácidos orgânicos (doador de elétrons no sistema)**

O primeiro ácido avaliado foi ácido acético, no intervalo de concentração de 2 à 15,0 % ( $\text{v.v}^{-1}$ ), com uma suspensão de ZnO ( $0,06 \text{ g L}^{-1}$ ) inicial, concentração de  $\text{NaBH}_4$  (0,8 %  $\text{m.v}^{-1}$ ) e a concentração do HCl 2% ( $\text{v.v}^{-1}$ ) foram fixas (figura 29a). Outro ácido avaliado foi o ácido fórmico, no intervalo de concentração de 2 à 15,0 % ( $\text{v.v}^{-1}$ ), com uma suspensão de ZnO ( $0,06 \text{ g L}^{-1}$ ), concentração de  $\text{NaBH}_4$  (0,8 %  $\text{m.v}^{-1}$ ) e a concentração do HCl 2 % ( $\text{v.v}^{-1}$ ) foram fixas (Figura 29b), o emprego do sistema de fotocatalise, para o ácido acético, observa-se que a absorbância de As(III) variou acentuadamente aplicando-se concentrações maiores que 2,0% ( $\text{v.v}^{-1}$ ), desta forma maior valor de absorbância foi obtida quando 2,0% ( $\text{v.v}^{-1}$ ) foi

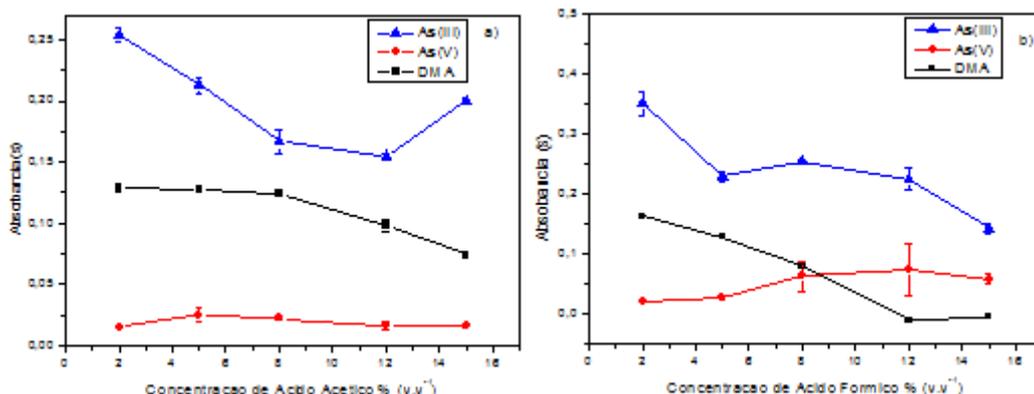
empregado e para a espécie As (V) não foram observados sinais de absorbâncias quantitativos com ambos os ácidos no intervalo de concentração [(2,0 -15,0% (v.v<sup>-1</sup>)]. Já para a espécie DMA observa-se uma diminuição do sinal de absorbância com o aumento da concentração do ácido empregado, com destaque para a diminuição mais acentuada após 8,0% (v.v<sup>-1</sup>), sendo a maior absorbância em 2,0% (v.v<sup>-1</sup>). Uma possível explicação para esse comportamento é o consumo de parte do H<sup>+</sup> do meio reacional devido à presença da base conjugada do ácido fraco, diminuindo, assim, a hidrólise do agente redutor e, por fim, afetando a eficiência do ataque do hidrogênio, ao átomo central, resultando em uma menor eficácia do processo de geração de hidreto. Assim, para o ácido acético, a concentração de 2,0 % (v.v<sup>-1</sup>) proporciona o melhor resultado, Figura (29a).

Outro ácido orgânico, estudado, foi o ácido fórmico, no intervalo de 2 à 15,0 % (v.v<sup>-1</sup>), e nesse estudo nota-se um comportamento similar ao observado para ácido acético, entretanto ácido fórmico resultou em perda acentuada da absorbância para DMA com o aumento da concentração. Esse comportamento pode ser explicado como comentado para ácido acético, uma vez que ambos formam base fraca quando dissociados. Outra observação importante foi a instabilidade do sistema, similar ao já comentado nos estudos de TiO<sub>2</sub>, possivelmente, devido ao mesmo motivo, a formação de espécies na fase gasosa, como por exemplo H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> no sistema, frutos da oxidação do ácido orgânico, afetando menos o transporte de hidreto, observado de maneira mais acentuada no emprego de ácido acético. Assim, ácido fórmico 2,0% (v.v<sup>-1</sup>) foi selecionado para a sequência dos estudos.

Figura 29 - Influência da concentração dos ácidos orgânicos no sistema de fotocatalise proposto para diferentes espécies de As [As(III), As(V) e DMA:

a) ácido acético

b) ácido fórmico, ambas com 0,06 g de ZnO. Os outros parâmetros foram mantidos fixos: 8% (v.v<sup>-1</sup>) ácido fórmico, 50 µg L<sup>-1</sup> de As, NaBH<sub>4</sub>[0,8% (m.v<sup>-1</sup>)], NaOH 0,5% (m.v<sup>-1</sup>), vazão de Ar de 0,025 mL.min<sup>-1</sup> e 2% (v.v<sup>-1</sup>) HCl.

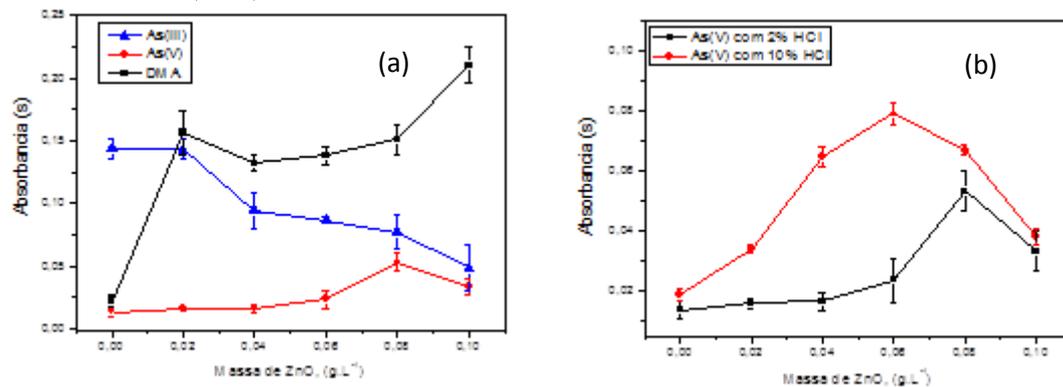


Fonte: Do autor

### 5.3.2.2 Influência da concentração da suspensão de semiconductor no sistema UV/PCHG

O comportamento do fotocatalisador foi avaliado empregando diferentes concentrações de ZnO (0,02, 0,04, 0,06, 0,10 g. L<sup>-1</sup>) em linha, com um tempo de residência no reator de 130 segundos, a concentração de NaBH<sub>4</sub> (0,8 % m.v<sup>-1</sup>) e a concentração do HCl (2 e 10% v.v<sup>-1</sup>) (Figura 30), para as espécies de As(III) e As(V)

Figura 30 – Estudo do efeito da massa do fotocatalisador ZnO no sistema de fotocatalise proposto para:  
 a) diferentes espécies de As [As(III), As(V) e DMA] com 2% (v.v<sup>-1</sup>) ácido fórmico empregando 2% (v.v<sup>-1</sup>) HCl  
 b) As(V) em 2% e 10% (v.v<sup>-1</sup>) HCl. A concentração de As (50 µg L<sup>-1</sup>), NaBH<sub>4</sub>[0,8% (m.v<sup>-1</sup>)], NaOH 0,5% (m.v<sup>-1</sup>), vazão de Ar de 0,025 mL.min<sup>-1</sup> foram mantidos constantes.



Fonte: Do autor

O estudo da massa do ZnO (fotocatalisador), empregado no sistema fotocatalítico, demonstrou que em suspensões maiores 0,02 g L<sup>-1</sup> as absorbâncias diminuem, significativamente, para As(III). Para a espécie DMA, foi possível a geração de hidretos, quantitativamente, empregando qualquer massa do fotocatalisador, fornecendo, assim, um comportamento homogêneo no intervalo de concentração estudado, entretanto, a presença do semiconductor foi necessária, visto que sem o mesmo não se observou a geração de hidretos. Já para a espécie As(V) não foi possível gerar hidreto no intervalo de concentração estudado, possivelmente, devido uma ineficiência na destruição da estrutura H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub> ou na redução dessa estrutura H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>, o que poderia facilitar o ataque do hidrogênio ao átomo central (As). Assim, a concentração escolhida, para os próximos estudos, foi de 0,02 g L<sup>-1</sup>, pois nesta concentração as espécies As(III) e DMA geram hidreto (Figura 30a)

Devido ao problema observado para As(V) um estudo similar foi realizado, empregando diferentes valores de concentração da suspensão do fotocatalisador ZnO (0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,10) g L<sup>-1</sup>, com concentração de ácido clorídrico 10 % (v.v<sup>-1</sup>) (Figura 30b), com concentração de 50 µg L<sup>-1</sup> As (V) e acidificadas com ácido fórmico 8% (v.v<sup>-1</sup>), com

emprego de 0,8%  $\text{NaBH}_4$  ( $\text{m.v}^{-1}$ ) e tempo de residência no reator de 130 segundos. O comportamento encontrado empregando suspensão de  $\text{ZnO}$  foi similar ao observado para  $\text{TiO}_2$ , ou seja,  $\text{As(V)}$  gerou hidreto, eficientemente, em meio 10% ( $\text{v.v}^{-1}$ )  $\text{HCl}$ , o que não tinha sido observado quando 2% ( $\text{v.v}^{-1}$ )  $\text{HCl}$  foi empregado. Assim, para  $\text{As(V)}$  uma melhora significativa foi observado quando a solução 10% ( $\text{v.v}^{-1}$ )  $\text{HCl}$  foi empregado, pois estudos preliminares indicaram que  $\text{As(V)}$  gera hidreto nessa condição. Uma possível explicação para essa fato é o aumento da velocidade da hidrólise do agente redutor com o aumento da acidez do meio reacional, favorecendo a transferência do hidrogênio ao átomo de arsênio na estrutura  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ .

#### 5.3.2.3 Estudo do efeito da concentração ácida no processo fotocatalítico empregando o fotocatalisador $\text{ZnO}$

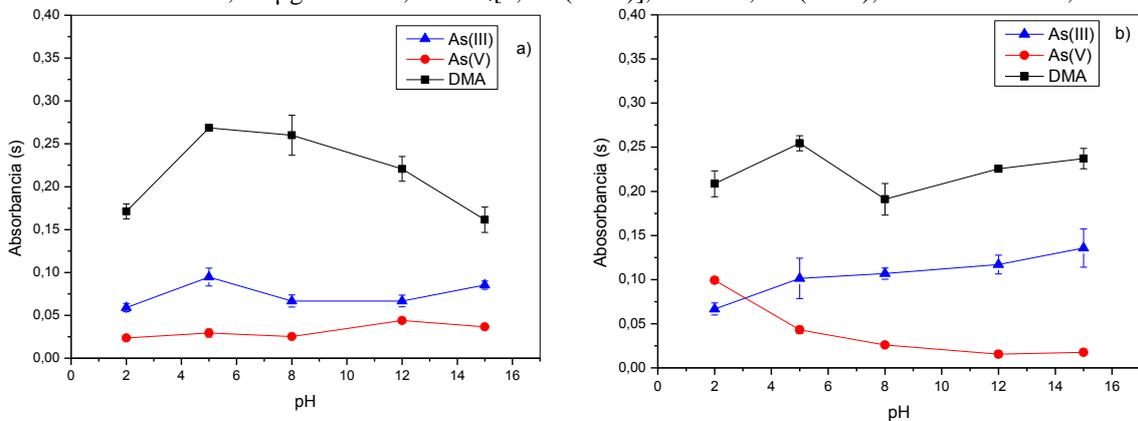
O estudo da variação da influência do pH na suspensão de catalisador está ilustrado na Figura 31. Nota-se que com aumento da faixa de pH a absorvância de  $\text{As(III)}$  aumentou, sendo seu maior valor em pH 4. Para espécies de  $\text{As(V)}$  não observasse uma variação significativa na geração de hidreto, uma vez que a espécie não gera hidreto no processo. A espécie DMA aumenta a eficiência da geração de hidreto, observando maior valor de absorvância em pH 4. O comportamento para o semiconductor  $\text{ZnO}$  diferencia, significativamente, do observado para o  $\text{TiO}_2$ , possivelmente, devido a diferentes propriedades físico-químicas. Entretanto, para a espécie DMA, o comportamento observado é relativamente diferente, possivelmente devido à estrutura da molécula ( $\text{CH}_3\text{H}_2\text{AsO}_3$ ) e o comportamento do catalisador, que possivelmente, atuou no processo fotocatalítico em pH ácido, que nesse caso possui um grupo metil, o qual pode estabilizar a carga na estrutura da molécula.

Devido ao possível mecanismo de interação do catalisador em pHs ácidos, para DMA, suspensões em pH 4 influenciaram menos no processo fotocatalítico favorecendo, possivelmente, a atração eletrostática entre analito e semiconductor para o DMA. Comportamento similar foi encontrado empregando solução 10% ( $\text{v.v}^{-1}$ )  $\text{HCl}$  como carregador

Figura 31 - Influência dos pHs e carregador no sistema de fotocatalise proposto para diferentes espécies de As [As(III), As(V) e DMA] empregando como carregador solução:

a) 2% (v.v<sup>-1</sup>)

b) 10% (v.v<sup>-1</sup>) HCl e 0,06g de ZnO. Os outros parâmetros foram mantidos fixos: 2% (v.v<sup>-1</sup>) ácido fórmico, 50 µg L<sup>-1</sup> de As, NaBH<sub>4</sub>[0,8% (m.v<sup>-1</sup>)], NaOH 0,5% (m.v<sup>-1</sup>), vazão de Ar de 0,025 mL.min<sup>-1</sup>.

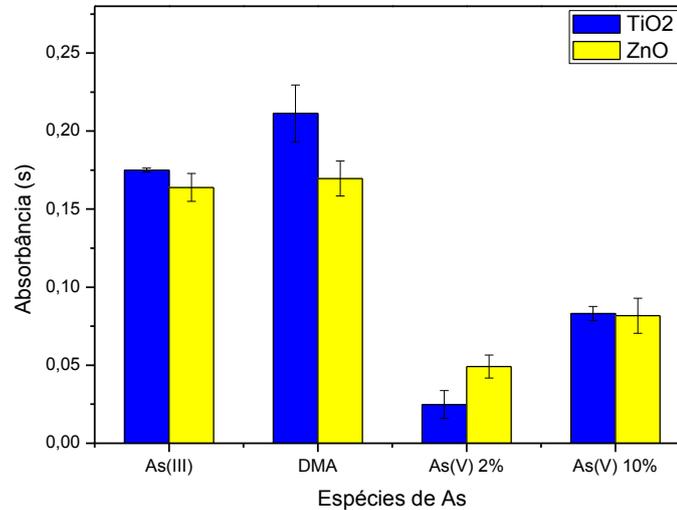


Fonte: Do autor

### 5.3.3. Especificação de As em amostras ambientais empregando o sistema UV/PCHG-FAAS.

Inicialmente, as melhores condições para a especificação de As empregando a técnica UV/PCHG-FAAS foi estabelecida para a identificação e quantificação de cada forma de arsênio (Tabela 6). Após o estudo dos diferentes semicondutores, TiO<sub>2</sub> e ZnO associados ao ácido fórmico, observa-se que o emprego de suspensão de TiO<sub>2</sub> proporcionou melhor eficiência do processo fotocatalítico, empregando as condições otimizadas, para a geração de hidreto a partir de DMA, como mostrado na Figura 32, sendo esta a espécie determinante para a escolha do fotocatalisador de TiO<sub>2</sub>, uma vez que tal sistema, possivelmente, proporcionou uma maior eficiência na degradação da estrutura metil dos compostos gerando H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>. Um possível mecanismo é a quebra da ligação As-CH<sub>3</sub> na estrutura (CH<sub>3</sub>H<sub>2</sub>AsO<sub>3</sub>) e a protonação da estrutura. Para As(V) diferentes porcentagens de ácido inorgânico, foram necessários para a fotocatalise empregando as condições ótimas. Para as espécies de As(III) e As(V) não há diferença significativa na escolha do fotocatalisador, sendo assim, a espécie de DMA determinante para a escolha do fotocatalisador de TiO<sub>2</sub>, para especificação das diferentes formas de arsênio nos estudos de amostras ambientais.

Figura 32 - Sinais de absorbância para  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  das diferentes espécies de As [As(III), As(V) e DMA] empregando as condições ótimas para cada espécie. Os outros parâmetros foram mantidos fixos: 8% (v.v<sup>-1</sup>) ácido fórmico,  $\text{NaBH}_4$  [0,8% (m.v<sup>-1</sup>)], NaOH 0,5% (m.v<sup>-1</sup>), vazão de Ar de  $0,025\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , 0,06g de  $\text{TiO}_2$  e 2% (v.v<sup>-1</sup>) para As(III), As (V) e DMA e 10% (v.v<sup>-1</sup>) HCl para As(V).



Fonte: Do autor

Tal processo é possível aplicando a condição 1, determinação de As(III), uma vez que o processo fotocatalítico não será empregado, em seguida, na condição 2, as espécies As(III) e DMA serão quantificadas e ao descontar o teor de As(III), determinado anteriormente, é possível quantificar o DMA. Por fim, a quantidade de As(V) pode ser determinada empregando a condição 3, descontando a quantidade de arsênio inorgânico [As(III) + DMA], possivelmente, devido a fotooxidação/fotoredução de DMA a As(III). As condições aplicadas acima para a especiação de As nas amostras estão descritas na tabela 6.

Tabela 6 - Melhores condições para a especiação de arsênio [As(III), As(V) e DMA]

Espécie	Solução de HCl	Fotocatalisador	Ácido Orgânico
As(III)	2% (v.v <sup>-1</sup> ) HCl	Sem fotocatalisador	8% (v.v <sup>-1</sup> ) Acido Fórmico
DMA	2% (v.v <sup>-1</sup> ) HCl	0,06g.L <sup>-1</sup> de $\text{TiO}_2$	8% (v.v <sup>-1</sup> ) Acido Fórmico
As(V)	10% (v.v <sup>-1</sup> ) HCl	0,06 g.L <sup>-1</sup> de $\text{TiO}_2$	8% (v.v <sup>-1</sup> ) Acido Fórmico

Fonte: Do autor

Após a avaliação do sistema de especiação para as determinações de As(III), As(V) e DMA, foi realizada a calibração do sistema empregando as diferente condições e, em seguida, as amostras de água, sedimento e plantas foram analisadas. Inicialmente, as amostras foram

submetidas ao processo de extração ultrassônica, na presença de HCl 10% (v.v<sup>-1</sup>) e, em seguida, realizada a especiação de arsênio nos extratos das amostras. O procedimento proposto proporcionou uma maior informação química, das diferentes formas do analito, visando à especiação de As. As figuras de mérito para a especiação de As são apresentadas na Tabela 7, onde observasse bom intervalo linear, para o sistema UV/PCHG-FAAS, no entanto, de maneira inesperada, a melhor sensibilidade foi observada para DMA, possivelmente, devido a maior eficiência no processo para o ataque do hidrogênio ao átomo central, após a saída do grupo metil, o que demonstra uma boa eficiência do sistema, no processo de foto-oxidação/-redução de DMA, para o processo de geração de hidretos. Contudo, perceber-se que a sensibilidade para As(V) não é satisfatória, quando comparada aos valores obtidos para As(III) e DMA. Isso pode ser explicado devido à baixa eficiência do processo transferência do hidrogênio ao átomo de arsênio, já discutido acima. Ainda, os resultados sugerem um mecanismo de ação diferente, para o sistema UV/PCHG-FAAS, para as espécies DMA e As(V). No entanto, o sistema UV/PCHG-FAAS permite a especiação de As de forma rápida, sem a necessidade de técnicas de separação.

Tabela 7 - Parâmetros de desempenho dos diferentes métodos para a especiação de As empregando o sistema otimizado.

Analitos	Coeficiente angular (a)	Coeficiente Linear (b)	R	LOD µg L <sup>-1</sup>	LOQ µg L <sup>-1</sup>	RSD (%)
As(III)	0,0774	0,0017	0,9975	2,55	8,52	5,2
As(V)	0,0665	0,0014	0,9987	3,33	11,11	8,0
DMA	0,0838	0,0022	0,9943	5,87	19,59	4,3

Fonte: Do autor

As porcentagens de recuperação (Tabela 8) para as diferentes formas de As nas amostras foram de 83 a 100 % para As(III), As(V) e DMA, respectivamente, após a adição de diferentes concentrações de arsênio, como descrito na tabela 8. Estas recuperações estão dentro da faixa aceitável que compreende a 80 - 110% para o intervalo segundo a literatura.<sup>87</sup> A exatidão do método foi avaliada pelo teste de adição e recuperação, e a precisão foi avaliada pelo desvio padrão os quais forneceram bons resultados para o sistema proposto. A avaliação dos resultados gerados para cada forma de As e os valores de recuperação (Tabela8) demonstram resultados coerentes de recuperação.

Tabela 8 - Extração e recuperação de As (III), As (V) e DMA em sedimento e plantas extraído com HCl 6,0 mol. L<sup>-1</sup>.

Amostras	Adição, µg L <sup>-1</sup>	Determinado, µg L <sup>-1</sup>	Recuperado (%)
	As(III) + As(V) +DMA	As(III)/As(V)/DMA	As(III)+As(V)+DMA
Água 1	50 + 30 +50	50,2± 2,3/ 26,5± 3,1/ 43,3± 3,3	92,15
Água 2	50 + 50 +30	49,2± 1,9/ 44,4± 2,1/ 27,1± 2,8	92,85
Água 3	30 + 50 + 50	28,6± 3,1/ 49,7± 2,5/ 51,6± 3,8	99,92
Sedimento 1	50 + 30 +50	49,1± 3,3/ 23,2± 4,2/ 37,5± 2,9	84,46
Sedimento 2	50 + 50 +30	47,2± 2,9/ 43,0±3,0/ 28,1± 3,1	91
Sedimento 3	30 + 50 + 50	30,2± 3,6/ 43,4±2,9/ 46,8± 2,8	92,61
Planta 1	50 + 30 +50	46,9± 2,7/ 25,4±3,5/ 36,5± 3,7	83,69
Planta 2	50 + 50 +30	45,8± 2,1/ 45,5± 3,0/ 29,8± 3,3	93,15
Planta 3	30 + 50 + 50	27,9± 3,7/41,7± 3,2/ 40,7± 3,9	84,85

Fonte: Do autor

## CONCLUSÃO

A fotocatalise heterogênea com  $\text{TiO}_2$  em suspensão, demonstrou que há possibilidade de especiação química das diferentes espécies de As, em especial iAs [As(III) e As(V)] e DMA, com a utilização dos métodos propostos THB-HG-AAS e UV/PCHG-AAS, ambos sistemas possibilitam a especiação química, e a geração direta de  $\text{AsH}_3$  é possível com a apenas algumas mudanças nesses sistemas, sendo então alternativas promissoras na determinação de arsênio em baixas concentrações.

O método proposto, para a especiação de As por THB-HG-AAS e UV/PCHG-AAS, tem um custo relativamente baixo, esse se mostrou eficiente, apresentando boa sensibilidade e possibilidade de especiação de As(III), As(V) e DMA, além de uma boa linearidade, obtendo assim uma considerável recuperação com os estudos com amostras ambientais. Os parâmetros avaliados nos sistemas THB-HG-AAS e UV/PCHG-AAS, como as variáveis relacionadas à formação do hidreto, a concentração os ácidos doadores de elétrons, concentração de  $\text{NaBH}_4$ , concentração de HCl, vazão do gás de arraste, permitiu que as melhores condições fossem utilizadas no procedimento analítico.

A utilização do processo fotocatalítico para a redução de diferentes espécies de As se mostrou promissor e, dessa forma, não é necessária a utilização de agentes químicos para a pré-redução das espécies o que favorece o processo. Entretanto, mais estudos devem ser realizados para a confirmação da eficiência do processo e outros semicondutores necessitam ser avaliados para a aplicação do método para a especiação em amostras ambientais.

## REFERÊNCIAS

1. MERIAN, E. **Metals and their compounds in the environment**. Weinheim: VCH Verlag, 1991. p. 1438.
2. SEILER, H.G.; SIGEL, H. **Handbook on toxicity of inorganic compounds**. New York: Marcel Dekker, 1988. p. 79-93.
3. VANDECASTEELE, C.; BLOCK, C.B. **Modern methods for trace element determination**. Chichester: John Wiley & Sons, 1997. p. 330.
4. SUZUKI, K. J. Metabolomics of Selenium: Se metabolites based on speciation studies. **Health Scien.**, v. 51, n. 2, p. 107-114, 2005.
5. LOBINSKI, R.; POTIN-GAUTIER, M. Metals and biomolecules –bioinorganic Analytical Chemistry. **Analisis Magazine**, v. 26, p. M21-M24, 1998.
6. LOBINSKI, R. Characterizing speciation of trace elements in the trace elements in the chemistry of lite. **J. Anal. Chem.**, v. 369, p. 113-11, 2001.
7. JIANG, X. et al. Nanomaterials in analytical atomic spectrometry. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 39, p. 38-59, 2012.
8. KOT, A.; NAMIESNIK, J. The role of speciation in analytical chemistry. **Trends Anal. Chem.**, v. 19, p. 69-79, 2000.
9. CARUSO, J. A. et al. Group assessment: elemental speciation. **Ecotoxicol. Environm. Safety**, v. 56, p. 32-44, 2003
10. SARZANINI, C.; MENTASTI, E. Determination and speciation of metals by liquid chromatography. **J. Chromatogr.**, v. 789, p. 301-321, 1997.
11. GUERIN, T.; ASTRUC, A.; ASTRUC, M. Speciation of arsenic and selenium compounds by HPLC hyphenated to specific detectors: a review of the main separation techniques. **Talanta**, v. 50, p. 1-24, 1999.

12. STROPPIA, D. G. et al. Obtenção de filmes finos de TiO<sub>2</sub> nanoestruturado pelo método dos precursores poliméricos. **Química Nova**, v. 31, p. 1706-1709, 2008.
13. MIR, K.A. et al. Extraction and speciation of arsenic in plants grown on arsenic contaminated soils. **Talanta**, v. 72, p. 1507-1518, 2007.
14. WROBEL, K.; WROBEL, K. CARUSO, J.A. Pretreatment procedures for characterization of arsenic and selenium species in complex samples utilizing coupled techniques with mass spectrometric detection. **Anal. Bioanal. Chem.**, v. 381, p. 317-331, 2005.
15. HIROSE, K. Chemical speciation of trace metals in seawater: a review. **Anal. Sciencie**, v. 22, p. 1055-63, 2006.
16. POTIN-GAUTER, M. et al. Antimony speciation analysis in sediment reference materials using high-performance liquid chromatography coupled to hydride generation atomic fluorescence spectrometry. **Anal. Chim. Acta**, v. 553, p. 214-222, 2005.
17. MATUSIEWICZ, H.; KRAWCZYK, M. Determination of total antimony and inorganic antimony species by hydride generation in situ trapping flame atomic absorption spectrometry: a new way to (ultra)trace speciation analysis. **J. Anal. At. Spectrom.**, v. 23, p. 43-53, 2008.
18. LOBINSKI, R. Speciation—targets, analytical solutions and markets. **Spectrochim. Acta B.**, v. 53, p.177-185, 1998.
19. DEWHURST, J. K.; LOWTHER, J. E. Relative stability, structure, and elastic properties of several phases of pure zirconia, **Physical Review B**, v. 57, n. 2, p.741-747, 1998.
20. DUARTE, F.A. **Determinação de espécies de Arsênio por LC-ICP-MS**, 2006. 111f. Dissertação (Mestrado em Química)- Centro de Ciências Naturais e Exatas, Universidade Federal de Santa Maria: Santa Maria – RS, 2006.
21. LIU, G.; LIN, Y. Electrochemical sensor for organophosphate pesticides and nerve agents using zirconia nanoparticles as selective sorbents. **Anal. Chem.**, v. 77, p. 5894-5901., 2005.
22. GÖRÖG ,S. , The changing face of chemical derivatization in pharmaceutical and biomedical analysis. **J Anal Chem**, v. 362, p. 4–8, 1998.

23. SUN, Y. C.; CHEN, Y. J.; TSAI, Y. N. Determination of urinary arsenic species using an on-line nano-TiO<sub>2</sub> photooxidation device coupled with microbore LC and hydride generation-ICP-MS system, **Microchemical Journal**, v. 86, p. 140–145, 2007.
24. FUJISHIMA, A.; ZHANG, X.; TRYK, D. A. TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena. **Surface Science Reports**, v. 63, p. 515-582, 2008.
25. SUSAN, C. W. et al. The chemistry and behaviour of antimony in the soil environment with comparisons to arsenic: A critical review, **Environmental Pollution**, v. 158 n. 5, p. 1169–1181, 2010.
26. QUIROZ, W. et al. Development of analytical method for determination of Sb(V), Sb(III) and TMSb(V) in occupationally exposed human urine samples by HPLC–HG-AFS. **Microchemical Journal**, v. 97, p.78–84, 2001.
27. D'ULIVO, A. et al. Mechanism of chemical generation of volatile hydrides for trace element determination (IUPAC technical Report) **Pure Appl. Chem.**, v. 83, n. 6, p. 1283-1340, 2010.
28. TAKASE, I. et al. A geração química de vapor em espectrometria atômica, **Quim. Nova**, v. 25, n. 6B, p. 1132-1144, 2002.
29. UDEN, P. C. Modern trends in the speciation of selenium by hyphenated techniques. **Anal. Bioanal. Chem.**, v. 373, p. 422-431, 2002.
30. DEDINA, J.; TSALEV, D.L., Hydride generation atomic absorption spectrometry, **Chichester: John Wiley & Sons**, 1995. p. 544.
31. DENG, D. et al. Ultrasensitive determination of selenium by atomic fluorescence spectrometry using nano-TiO<sub>2</sub> pre-concentration and in situ hydride generation. **J. Anal. At.Spectrom.**, v. 27, p. 270-275, 2012.
32. TEIXEIRA, C. P. A. B., JARDIM, W. F., Processos oxidativos avançados, **Caderno Temático**, 2004, v. 3, UNICAMP- 2004.
33. PASCHOALINO, M. P.; MARCONE, G. P. S; JARDIM, W. F., Os nanomateriaise a questão ambiental, **Quim. Nova**, v. 33, n. 2, p. 421-430, 2010.

34. MAZEJ, D. et al. Determination of selenium species in plant leaves by HPLC–UV–HG–AFS. **Talanta**, v. 68, p. 558-568, 2006.
35. LI, H. et al. Nanosemiconductor-Based photocatalytic vapor generation systems for subsequent selenium determination and speciation with atomic fluorescence spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry. **Anal. Chem.**, v. 84, p. 2974-2981, 2012.
36. RUPASINGHE, T. et al. Determination of arsenic by pervaporation-flow injection hydride generation and permanganate spectrophotometric detection. **Anal. Chem. Acta**, v. 510, p. 225-230, 2004.
37. BENDICHO, C. et al. Photochemistry-based sample treatments as greener approaches for trace-element analysis and speciation, **Trends in Analytical Chemistry**, v. 29, n. 7, p. 681-691, 2010.
38. KINGSTON H. M.; JASSIE, L.B. Introduction to Microwave Sample Preparation: Theory and Practice. **Anal. Chem.**, v. 61, 5, p. 330A–330A, 1989.
39. MESTER, Z.; STURGEON, R. Trace element speciation using solid phase microextraction. **Spectrochim Acta B**, v. 60, p. 1243-1269, 2005.
40. STURGEON, R.; GRINBERG, P. Some speculations on the mechanisms of photochemical vapor generation. **J. Anal at Spectrom.**, v. 27, p. 222-231, 2012..
41. NEUMANN, M. G.; QUINA, F. H. A fotoquímica no Brasil. **Quimica Nova**, v. 25, n. 1, p. 34-38, 2002.
42. MAJIMA, T; SAKAMOTO, M.; FUJISTUKA, M. Light as a construction tool of metal nanoparticles: Synthesis and mechanism. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 10, p. 33-56, 2009.
43. MICHALSKI, R. et al. Hyphenated methods for speciation analysis. **Encyclopedia of Analytical Chemistry**, p. 1 -17, 2013.
44. HE, Y.; HOU, X.; ZHENG, C.; Critical evaluation of the application of photochemical vapor generation in analytical atomic spectrometry. **Anal Bioanal. Chem** , v. 388, p. 769–774, 2007.

45. NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação Ambiental. **Química Nova**, v. 21, n. 1, p. 69-72, 1998.
46. STONE, V. et al. Nanomaterials for environmental studies: classification, reference material issues, and strategies for physico-chemical characterization. **Science of the Total Environment**, v. 408, p. 1745–1754, 2010.
47. GEOCITES, OHBA's Laboratory, Disponível em: <[http://www.geocities.jp/ohba\\_lab\\_ob\\_page/structure6.html](http://www.geocities.jp/ohba_lab_ob_page/structure6.html)>. Acesso em 20 abr. 2015.
48. SHIMIZU, N. et al. Potential uses of titanium dioxide in conjunction with ultrasound for improved disinfection. **Biochemical Engineering Journal**, v. 48, p. 416–423, 2010.
49. ROBERT, D. Photosensitization of TiO<sub>2</sub> by M<sub>x</sub>O<sub>y</sub> and M<sub>x</sub>S<sub>y</sub> nanoparticles for heterogeneous photocatalysis applications. **Catalysis Today**, v. 122, p. 20–26, 2007.
50. QIN, G. et al. Photocatalytic reduction of carbon dioxide to formic acid, formaldehyde, and methanol using dye-sensitized TiO<sub>2</sub> film. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 129, p. 599–605, 2013.
51. ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO<sub>2</sub>, **Química Nova**, v. 21, n. 3, 1998.
52. XU, Y.; FANG, X.; ZHANG, Z. Formation of single-crystalline TiO<sub>2</sub> nanomaterials with controlled phase composition and morphology and application in dye-sensitized solar cell, **Applied Surface Science**, v. 255 p. 8743-8479, 2009.
53. ÖZGÜR, Ü. et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices. **Journal Of Applied Physics**, v. 98, p. 041301, 2005.
54. MENDES, G.; BELLATO, C. R.; MARQUES NETO, J. O. Fotocatalise heterogênea com TiO<sub>2</sub> para oxidação de arsênio e sua remoção de águas por coprecipitação com sulfato férrico. **Quim. Nova**, v. 32, n. 6, p. 1471-1476, 2009.
55. ZHENG, C. et al. Photo-induced chemical vapor generation with formic acid for ultrasensitive atomic fluorescence spectrometric determination of mercury: potential application to mercury speciation in water. **J. Anal. At. Spectrom.**, v. 20, p. 746-750, 2005.

56. LI, H. et al. Nanosemiconductor-Based Photocatalytic Vapor Generation Systems for Subsequent Selenium Determination and Speciation with Atomic Fluorescence Spectrometry and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. **Anal. Chem.**, v. 84, p. 2974–2981, 2012.

57. YIN, Y. et al. Simple interface of high-performance liquid chromatography–atomic fluorescence spectrometry hyphenated system for speciation of mercury based on photo-induced chemical vapour generation with formic acid in mobile phase as reaction reagent. **Journal of Chromatography A**, v. 1181, p. 77–82, 2008.

58. LIU, Q. Determination of mercury and methylmercury in seafood by ion chromatography using photo-induced chemical vapor generation atomic fluorescence spectrometric detection. **Microchemical Journal**, v. 95, p. 255–258, 2010.

59. HENG, C. et al. UV photochemical vapor generation–atomic fluorescence spectrometric determination of conventional hydride generation elements. **Microchemical Journal**, v. 95, p. 32–37, 2010.

60. DENG, H. et al. Photochemical vapor generation of carbonyl for ultrasensitive atomic fluorescence spectrometric determination of cobalt. **Microchemical Journal**, v. 96, p. 277–282, 2010.

61. YANG, W. et al. Preconcentration and in-situ photoreduction of trace selenium using TiO<sub>2</sub> nanoparticles, followed by its determination by slurry photochemical vapor generation atomic fluorescence spectrometry. **MicrochimActa**, v. 181, p. 197–204, 2014.

62. QUADROS, D. P. C.; BORGES, D. L. G. Direct analysis of alcoholic beverages for the determination of cobalt, nickel and tellurium by inductively coupled plasma mass spectrometry following photochemical vapor generation. **Microchemical Journal**, v. 116, p. 244–248, 2014.

63. TSAI, Y.N. et al. Sequential photocatalyst-assisted digestion and vapor generation device coupled with anion exchange chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry for speciation analysis of selenium species in biological samples. **Analytica Chimica Acta**, v. 806, p. 165–171, 2014.

64. GAO, Y. et al. Direct determination of mercury in cosmetic samples by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry after dissolution with formic acid. **Analytica Chimica Acta**, v. 812, p. 6–11, 2014.

65. YIN, Y. et al. Vapour generation at a UV/TiO<sub>2</sub> photocatalysis reaction device for determination and speciation of mercury by AFS and HPLC-AFS. **J. Anal. At. Spectrom.**, v. 22, p. 330–334, 2007.
66. JANKOWSKI, K.; GIERSZ, J.; PAPROCKA, M. Improved determination of iodine by sequential (photo)chemical vapor generation and pneumatic nebulization in the programmable temperature spray chamber and inductively coupled plasma optical emission spectrometry, **Microchemical Journal**, v. 113, p. 17–22, 2014.
67. STANISZ, E.; WERNER, J.; MATUSIEWICZ, H. Task specific ionic liquid-coated PTFE tube for solid-phase microextraction prior to chemical and photo-induced mercury cold vapour generation. **Microchemical Journal**, v. 114, p. 229–237, 2014.
68. MOURÃO, H. A. J. L. et al. Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. **Quim. Nova**, v. 32, n. 8, p. 2181-2190, 2009.
69. BARRA, C. et al. Especificação de arsênio- uma revisão. **Quimica Nova**, v. 23, p. 58-70, 2000.
70. DERNOVICS, M.; STEFÁNKA, Z. S.; FODOR, P. Improving selenium extraction by sequential enzymatic processes for Se-speciation of selenium-enriched *Agaricus bisporus*. **Anal. Bioanal. Chem.**, v. 372, p. 473-480, 2002.
71. WANG, J., Nanomaterial-based electrochemical biosensors. **Analyst**, v. 130, p. 421–426, 2005.
72. AUFFAN, M.; ROSE, J.; WIESNER, M. R.; BOTTERO J. Y. Chemical stability of metallic nanoparticles: A parameter controlling their potential cellular toxicity in vitro. **Environmental Pollution**, v. 157, p. 1127–1133, 2009.
73. MARANA, N. L.; SAMBRANO, J. R.; SOUZA, A. R. Propriedades eletrônicas, estruturais e constantes elásticas do ZnO. **Quim. Nova**, v. 4, n. 33, p. 810-815, 2010.
74. SHAI, Y. ATR-FTIR studies in pore forming and membrane induced fusion peptides. **Biochimica et Biophysica Acta**, v. 4c, p. 1-8, 2010.
75. SILVA, S. S.; MAGALHÃES, F.; SANSIVIERO, M. T. C. Nanocompósitos Semicondutores ZnO/TiO<sub>2</sub>. Testes Fotocatalíticos, **Quim. Nova**, v. 1, n. 33, p. 85-89, 2010.

76. ZENG, D. W. et al. Controlled growth of ZnO nanomaterials via doping Sb. **Journal of Crystal Growth**, v. 266, p. 511–518, 2004
77. RIBEIRO, P. C. et al. Photocatalysis methyl red dye with TiO<sub>2</sub> obtained by the Pechini Method. **Revista Matéria**, v. 17, n. 2, p. 988 – 996, 2012.
78. RIBEIRO, P. C. et al. Synthesis of TiO<sub>2</sub> by the Pechini Method and photocatalytic degradation of methyl red. **Materials Research**. v. 16, n. 2, p. 468-472, 2013.
79. ALBERS, A. P. F. et al. A simple method for the characterization of clay minerals by X-ray diffraction, **Cerâmica**, v. 48, p. 305, 2002.
80. SKOOG, D. A. et al. **Fundamentos de química analítica**, 8 ed. São Paulo: Cengage Learning, 2010.
81. SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**. 5 ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.
82. GRINBERG, P. et al. Gas chromatography–mass spectrometric identification of iodine species arising from photo-chemical vapor generation. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 64, p. 714–716, 2009.
83. Santos, G.V. F. **Estudo da síntese de partículas de ZnO: uma contribuição para o entendimento de processos fotocatalíticos**, Universidade Federal de Pernambuco, tese de doutorado, Recife, 2010.
84. COSTA, A. C. F. M. et al. Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, **Cerâmica**, v. 52, p. 255-259, 2006.
85. REYES, M.N.M., et al., Non-chromatographic speciation of toxic arsenic in vegetables by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry after ultrasound-assisted extraction. **Talanta**, v. 75, n. 3, p. 811-816, 2008.
86. NASCENTE, C. C. et al. use of ultrasonic baths for analytical applications: a new approach for optimisation conditions, **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 12, p. 1, 2001.

87. NASCIMENTO, A. N. Explorando a espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotermica para determinação simultânea de As, Co e Se em produtos petrolíferos, Dissertação de mestrado, USP, 2006.
88. SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J.; Spectrometric identification of organic compounds. 7 ed. Chichester: **John Wiley & sons**, 2006.
89. KHAN, Z.R. et al. Optical and structural Properties of ZnO thin films fabricated by sol gel method. **Materials Sciences and Applications**, v. 2, p. 304-345, 2011.
90. GAYEN, R.N. et al. ZnO Films prepared by modified sol-gel technique. **Indian Journal of Pure & Applied Physics**, v. 49, p. 470-477, 2011.
91. XIONG, G. et al. Photoluminescence and FTIR study of ZnO nanoparticles: the impurity and defect perspective. **Phys. Stat. Sol.**, v. 3(c), n.10, p. 3577–358, 2006.
92. MEROUANI, A. H. AMARDJIA-ADNANI. Spectroscopic FT-IR Study Of TiO<sub>2</sub> films prepared by sol-gel method, **International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology**, v. 6, p. 62, 2008.
93. NOLAN, N.; PILLAI, S.; SEERY, M. Spectroscopic investigation of the anatase-to-rutile transformation of sol-gel synthesised TiO<sub>2</sub> photocatalysts, **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, p. 16151-16157, 2009.
94. PERKIN ELMER, **Flow injection Mercury/Hydride Analyses- Recommended Analytical Conditions and General Information, Part number BO50-1820**, publication B3505, release 3.0, fev, 94.
95. TAVERNIERS, I.; LOOSE, M. D.; BOCKSTAELE, E. V. Trends in quality in the analytical laboratory. II. Analytical method validation and quality assurance, **Trends in Analytical Chemistry**, v. 23, p. 8, 2004.