



## 764 - OXIDAÇÃO DE ARSÊNIO TRIVALENTE PELA TECNOLOGIA DE PLASMA

**Maria Clara Santos Martins**<sup>(1)</sup>

Graduanda em Engenharia Ambiental na Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP). Bolsista do Programa de Educação Tutorial de Engenharia Ambiental da UFOP - Ministério da Educação.

**Carlos Eduardo Rodrigues Muniz**<sup>(2)</sup>

Graduando em Química Industrial na UFOP.

**Glúvia Braga Faria**<sup>(3)</sup>

Bióloga pela UFOP; Pós-graduanda no Programa de Pós-Graduação de Engenharia Ambiental da UFOP.

**Larissa Lara Soares Rocha**<sup>(4)</sup>

Graduanda em Engenharia Ambiental na UFOP.

**Marina de Medeiros Machado**<sup>(5)</sup>

Docente do Departamento de Engenharia Ambiental (DEAMB) da UFOP.

**Endereço**<sup>(1)</sup>: Universidade Federal de Ouro Preto - Campus Morro do Cruzeiro, s/n - Bauxita - Ouro Preto - MG - CEP: 35400-000 - Brasil - email: [maria.csm@aluno.ufop.edu.br](mailto:maria.csm@aluno.ufop.edu.br).

### RESUMO

O arsênio é um composto altamente tóxico, que pode ser mobilizado à natureza de forma natural ou antrópica. Ao atingir corpos hídricos oferece risco de contaminação e, conseqüentemente, causar problemas à saúde humana. Diante disso, faz-se necessário desenvolver tecnologias que busquem remover o arsênio da água. A tecnologia de plasma não-térmico é um tratamento avançado, eficiente e seguro que vem sendo amplamente estudado para aplicações ambientais. Nesse sentido, o presente estudo teve por objetivo estudar a aplicabilidade do plasma não-térmico na oxidação de arsênio trivalente, visando transformá-lo em uma forma menos tóxica, o arsênio pentavalente. Para isso, foram preparadas soluções de óxido de arsênio e óxido de arsênio com ferro. Com o uso dessas soluções, foram feitos 10 testes preliminares no reator de plasma não-térmico, variando os parâmetros do reator como: vazão de gás (1, 2, 3 L/min<sup>-1</sup>), tensão (20%, 60%, 100%) e tempo de descarga plasmática (5, 15, 25 min). A oxidação de arsênio foi analisada pelo método de titulação, utilizando iodeto de potássio. Posteriormente será adicionado à solução de arsênio sulfato férrico (Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) e o método de análise de oxidação de As será a coagulação e floculação, por meio do *Jar test*. Através dos testes preliminares, foi observado que o plasma é capaz de oxidar o arsênio, sendo que a tensão aplicada no tratamento possui grande influência na transformação do composto.

### PALAVRAS-CHAVE

Plasma não-térmico, Oxidação de arsênio, Tóxico, Tratamento.

### INTRODUÇÃO

O arsênio (As) é um metalóide, que apresenta propriedades metálicas e coexiste associado a outros compostos, como Fe, Cu, Ni, Zn, etc., sulfetos ou óxidos minerais (MENDES, 2007). É encontrado em solos, atmosfera, rochas, corpos hídricos e organismos. Sua liberação na natureza, e conseqüente contaminação de solos e corpos hídricos, ocorre de forma natural, devido ao intemperismo de rochas, e pela ação antrópica, através de atividades minerárias, descarga de resíduos industriais, combustão de combustíveis fósseis, uso de pesticidas e herbicidas, entre outros (SANJUAN, 2017; MENDES, 2007).

A forma predominante de arsênio encontrada em corpos hídricos é a inorgânica, principalmente, como arsenito (As (III)) ou arsenato (As (V)). O arsenato, em meios oxidantes é encontrado nas formas de H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup>, HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup> e o arsenito, em ambientes redutores, nas formas de H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>AsO<sub>3</sub> (MENDES 2007).

Devido à sua forma de ânion, sua mobilidade no ambiente depende das características geoquímicas do meio, em que aumenta com o acréscimo do pH (SANJUAN, 2017).

A mobilidade do arsênio tem sido alvo de estudos em razão da sua alta toxicidade. A contaminação do arsênio em humanos, que ocorre em sua grande maioria por ingestão de alimentos e água, causa diversos problemas à saúde, tais como pulmonares, intestinais, neurológicos, arteriais e cancerígenos (RATHI e KUMAR, 2021). O composto, desde 1997, se estabelece como a substância mais perigosa para saúde humana, segundo a classificação da Agência para Substâncias Tóxicas e Registros de Doenças do Departamento de Saúde dos Estados Unidos (SANJUAN, 2017). Nesse sentido, faz-se necessário o desenvolvimento de tecnologias que busquem a remoção do arsênio da água, principalmente, do As (III) que chega a ser mais tóxico do que o As (V).

O plasma não térmico é um tratamento avançado, eficiente e seguro que, devido às espécies ativas, elétrons de alta energia e às suas características ultravioletas, vêm sendo amplamente estudado para aplicações ambientais (LIU et al., 2020). A tecnologia vem sendo aplicada para tratamentos de efluentes líquidos e gasosos (GERRITY et al., 2010); controle de poluentes (CAO et al., 2019; WANG et al. 2019) e remoção de contaminantes (SHUKRULLAH et al., 2020); alteração da superfície de materiais orgânicos e inorgânicos (RAN et. al. 2018), na separação de complexos com metais pesados (LIU et al., 2021) e na promoção da oxidação de As (III) (CHANDANA e SUBRAHMANYAM, 2017).

É possível aplicar o plasma frio no tratamento de poluentes do ambiente, devido às espécies ativas, elétrons de alta energia e às suas características ultravioletas (LIU et al., 2020). O plasma é formado por um gás parcialmente ionizado, no qual a energia média dos elétrons é consideravelmente mais elevada do que a dos íons e moléculas de gás. A descarga é gerada pela aplicação de um campo elétrico intenso, o que provoca a formação de autopropagação eletrônica dentro do volume de gás (FRIDMAN et al., 2007). Uma vez gerado o gás ionizado, os elétrons colidem com as moléculas, criando espécies quimicamente ativas conhecidas como radicais, que são os principais agentes da reação no plasma, em que interagem com as moléculas que estão sendo tratadas e promovem sua degradação (WANG et al., 2019).

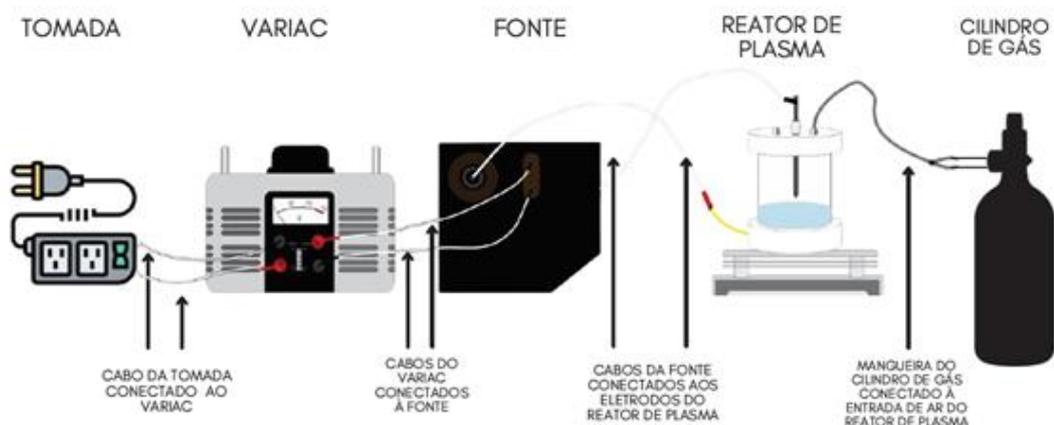
A tecnologia do plasma apresenta características que superam as de outros processos químicos, como temperaturas, densidades energéticas e espécies energeticamente ativas que induzem alterações físicas ou reações químicas na amostra submetida ao tratamento (NASCIMENTO et al., 2009 apud BARROS, 2013). Ademais, o tempo de tratamento é menor do que os convencionais, não há necessidade de adicionar produtos químicos e o gasto energético é baixo.

## OBJETIVOS

O presente trabalho buscou estudar a aplicabilidade da tecnologia de plasma não térmico (PNT) na oxidação de arsênio trivalente (As (III)), visando transformá-lo em uma forma menos tóxica, o arsênio pentavalente (As (V)). Os objetivos específicos são: analisar qualitativamente a oxidação de As (III) a As (V), promovida pelo PNT, por meio da titulação com iodeto de potássio (KI); analisar qualitativamente a oxidação de As (III) a As (V), promovida pelo plasma, por meio da coagulação-floculação, utilizando Jar test; verificar, por meio das análises de oxidação de arsênio, quais foram os parâmetros do reator que promovem a melhor conversão de arsênio.

## METODOLOGIA

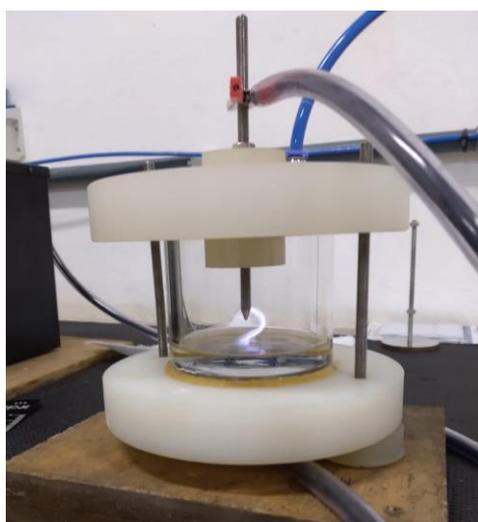
A bancada experimental (Figura 1) é composta pelo Variac (controla a tensão aplicada da fonte ao sistema); fonte de alta tensão com capacidade de 17 eV (transfere energia para o reator de plasma); reator de plasma e o cilindro de gás argônio (Ar), sendo o gás de arraste para o plasma.



**Figura 1: Bancada experimental**

Fonte: Martins et al. (2021)

O reator de plasma é cilíndrico do tipo híbrido gás-líquido em pressão atmosférica, com geometria ponta-plano em relação aos eletrodos metálicos (Figura 2). O espaçamento entre os dois eletrodos é de aproximadamente 1,5. As paredes internas e externas são de borossilicato com uma camisa de resfriamento, para manter a temperatura da solução constante durante os experimentos. Uma fonte corrente alternada de alta tensão e corrente 30 mA foi empregada para gerar o plasma.



**Figura 2: Reator de plasma ponta-plano**

Fonte: Autoria própria

O PNT foi utilizado para promover a oxidação de arsênio. Para isso, foi preparada solução de óxido de arsênio ( $As_2O_3$ ) de 2000 mg/L em pH 4,5, seguindo a metodologia estabelecida por Mendes (2007). Foi pesado 2,6406 g de  $As_2O_3$ , o qual foi dissolvido em 25 mL de hidróxido de potássio 20% (m/v), seguida pela neutralização com ácido sulfúrico 20% (v/v) e posterior diluição para 1000 mL com ácido sulfúrico 1% (v/v). A solução foi estocada a 4 °C no escuro.

Posteriormente ao preparo da solução de  $As_2O_3$ , foram realizados testes preliminares. Foram tratadas, no PNT, 10 amostras de 70 mL cada da solução de  $As_2O_3$ . Durante o processo foram otimizados parâmetros do reator como: vazão de gás (1, 2, 3 L.min<sup>-1</sup>), voltagem (20, 60, 100%) e tempo de descarga plasmática (5, 15, 25 min).

A titulação com iodeto de potássio (KI) foi o método qualitativo utilizado para verificar a oxidação de As (III) dos testes preliminares. Para isso, foi feita uma mistura das soluções de arsênio tratadas no plasma (chamadas pós-plasma), ácido clorídrico e água destilada. Realizou-se titulações separadas para todas as 10 amostras tratadas no plasma e uma titulação controle, com a solução de arsênio in natura, ou seja, sem tratar no plasma. A solução foi transferida para um erlenmeyer, onde se adicionou um indicador de reação e o iodeto de potássio, até atingir uma coloração amarelo-amarronzada (Figura 3). Utilizou-se o iodeto de potássio, pois reage apenas com As (III). Então, a oxidação de arsênio foi observada através da aferição de volume. Quanto menos iodeto utilizado, significa que mais As (III) foi oxidado para As (V).



**Figura 3: Amostras pós-plasma tituladas com KI**

Fonte: Autoria própria

Encerrados os testes preliminares, a fim de otimizar a oxidação de arsênio no PNT, será adicionada à solução de  $As_2O_3$  sulfato férrico ( $Fe_2(SO_4)_3$ ), de forma a obter uma razão Fe/As de 1.8 em peso. O pH será corrigido para 9,0 com cal. Com esta solução de  $As_2O_3$  com  $Fe_2(SO_4)_3$ , serão desenvolvidos testes secundários. Será tratado, no PNT, amostras de 200 mL cada da solução de  $As_2O_3$  com  $Fe_2(SO_4)_3$ , mantendo os parâmetros do reator dos testes preliminares. Para analisar a oxidação de arsênio destes testes secundários, será empregado o processo de coagulação-floculação, por meio do *Jar test*, com base no estudo de Pallier et al. (2009). O coagulante empregado será o cloreto férrico ( $FeCl_3$ ) e será utilizado NaOH para ajustar o pH das amostras pós-plasma. Para a coagulação será utilizado gradiente de velocidade de  $380\ s^{-1}$  durante 3 min. Para a floculação o gradiente será ajustado para  $35\ s^{-1}$ , cuja duração será de 15 min. Por fim, será realizada a etapa de sedimentação, durante 30 min.

Através dos resultados obtidos na análise pelo método de coagulação-floculação, será investigado quais são os melhores parâmetros do reator (voltagem, tempo e vazão de gás) que promovem a melhor conversão de arsênio. Além disso, ainda serão realizados testes de especiação de arsênio para evidenciar o processo de oxidação.

## RESULTADOS

O pH aferido das amostras pré-plasma variou de 3,5 a 4 (Tabela 1). Após o tratamento por plasma, o pH de todas as amostras diminuiu. As amostras tratadas por maior tempo e maior tensão apresentaram decréscimo mais significativo. Isso pode ser observado na amostra 10, em que aplicando 220 V de tensão, com vazão de gás igual a 3 L/min e tempo de 25 minutos, o pH foi de 3,9 (pré-plasma) para 3,2 (pós-plasma). O pH é um importante parâmetro de tratamento, pois influencia nas reações redox do meio (SANJUAN, 2017). Além disso, a diminuição do pH nas amostras pós-plasma, utilizando Ar como gás de arraste, ocorre em função dos íons de hidrogênio ( $H^+$ ) produzidos no plasma (CHANDANA e SUBRAHMANYAM, 2017).

**Tabela 1: Variação do pH das amostras de  $As_2O_3$  pós-plasma**

Amostra	Vazão de gás (L/min)	Tensão (V)	Tempo (min)	pH inicial (pré-plasma)	pH final (pós-plasma)
1	1	44	5	3,9	3,8
2	1	132	25	4	3,4
3	1	220	15	3,9	3,5
4	2	44	25	3,5	3,2

5	2	132	15	3,8	3,5
6	2	220	5	3,9	3,6
7	3	44	15	4	3,7
8	3	132	5	3,9	3,8
9	3	110	25	4	3,4
10	3	220	25	3,9	3,2

Fonte: Autoria própria

Os testes preliminares foram precedidos com 10 amostras. Foram obtidos diferentes resultados para os parâmetros otimizados no reator (Tabela 2), em que os parâmetros maximizados tiveram melhor desempenho na oxidação de arsênio.

**Tabela 2: Resultado da análise qualitativa da oxidação de  $As_2O_3$  pelo método de titulação com KI**

Amostra	Vazão de gás (L/min)	Tensão (V)	Tempo (min)	Volume de iodeto de potássio (mL)
1	1	44	5	37,5
2	1	132	25	33,0
3	1	220	15	32,5
4	2	44	25	28,3
5	2	132	15	25,5
6	2	220	5	25,0
7	3	44	15	32,8
8	3	132	5	28,0
9	3	110	25	28,6
10	3	220	25	25,45
<b>Amostra sem tratamento no plasma</b>				40,0

Fonte: Autoria própria

Através dos testes preliminares pôde-se observar que o plasma não térmico é capaz de promover a oxidação de As (III) a As (V). Na tentativa de melhorar a conversão do arsênio trivalente em sua forma menos tóxica, será tratado no plasma (testes secundários) amostras de óxido de arsênio com sulfato férrico, tendo em vista que a adição de ferro é capaz de promover maior conversão de As (III) a As (V) (CHANDANA e SUBRAHMANYAM, 2017). Além disso, será empregado o método de coagulação-floculação para analisar a oxidação de arsênio promovida pelo plasma. Com isso, espera-se que a análise qualitativa da oxidação de As (III) a As (V) seja otimizada.

## ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

O tratamento de plasma é influenciado pela taxa de fluxo de gás de arraste e pela alta energia, visto que essa condição favorece a reação dos compostos químicos com as substâncias reativas do plasma, consequentemente a eficiência de tratamento é otimizada (WANG et al., 2019; CAO et al., 2019; LIU et al., 2021). Sendo assim, observou-se na titulação com KI que o indicativo de oxidação de As (III) para As (V) variou entre as amostras tratadas (Tabela 2). As amostras que apresentaram maiores indícios de oxidação de arsênio foram, nesta ordem, a 6, 10 e 5. Entretanto, era esperado que a amostra 10 fosse a de melhor taxa de oxidação de arsênio, já que foram maximizados os parâmetros utilizados. O pior cenário foi a amostra 1, tratada por menor tempo (5 min) e tensão no PNT (44 V). Com isso, pode-se intuir que com pouco tempo e pouca tensão aplicadas no tratamento, a conversão de As (III) para As (V) não é significativa. Além disso, nota-se que a vazão de gás igual a 1 L/min não traz os melhores resultados.

De modo geral, observou-se que os melhores resultados (amostras que apresentaram maior índice de oxidação de As (III)) foram obtidos nas amostras onde foi aplicada maior tensão, maior tempo e maior vazão de gás, sendo que, aparentemente, a tensão possui maior influência na oxidação.

Ao comparar as amostras 9 e 10, pode-se verificar o efeito da tensão na oxidação de arsênio. A amostra 10 foi tratada por maior tempo (25 min) e em maior tensão (220 V) no PNT. Para esta amostra foram utilizados 25,45 mL de KI, durante a titulação. A amostra 9, também foi tratada por 25 min no plasma, porém em menor tensão (110 V). Com isso, utilizou-se maior volume de KI na titulação. Logo, tendo em vista que menores volumes de KI indicam maior oxidação de As (III) a As (V), nota-se que em maior tensão tem-se maior oxidação de As (III).

Nas amostras 5 e 6 foram utilizadas a mesma vazão de gás, porém foram tratadas no PNT por tempo e tensão distintos. A amostra 6 foi tratada em 220 V e por 5 min, enquanto a amostra 5 por 132 V e 15 min. Por mais que a amostra 6 tenha sido tratada por menor tempo, em relação à amostra 5, apresentou maior índice de oxidação de As (III), tendo em vista que o volume de KI utilizado foi menor. Diante disso, nota-se que, aparentemente, a tensão teve maior influência no tratamento, uma vez que, mesmo tratando a amostra 6 por tempo inferior à amostra 5, como nessa foi aplicada maior tensão, o tempo de tratamento inferior não limitou a oxidação de arsênio.

Dessa forma, observa-se que a tensão aplicada é um importante parâmetro para promover a oxidação de As (III) a As (V). Ao fixar a vazão de gás, o índice de oxidação de arsênio é mais notável nas amostras tratadas em maior tensão, mesmo que o tempo de tratamento seja menor. Por exemplo, o índice de oxidação de arsênio foi melhor na amostra 3 do que na 2, mesmo que esta tenha sido tratada por tempo superior.

Portanto, foi observado que o PNT é capaz de promover a oxidação de As (III) a As (V). A oxidação de arsênio ocorre diante do peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) formado no plasma, que se converte em hidroxilas (OH), a qual é a responsável por oxidar o As (III) a As (V) (CHANDANA e SUBRAHMANYAM, 2017). Chandana e Subrahmanyam (2017) buscaram tratar As (III) e Cr (IV) simultaneamente e separadamente no PNT. Para o As (III) foi obtido remoção de 82%, em pH inicial de 7,0. Além disso, ao adicionar Fe (II) a eficiência de tratamento se eleva, visto que a reação de Fenton aumenta a produção de OH e conseqüentemente aumenta a oxidação de arsênio (CHANDANA e SUBRAHMANYAM, 2017).

Além disso, o estudo de Back (2018), combinou PNT em um tempo de reação de 30 min, apresentando uma taxa de remoção de arsênio total de 98%. Foram testados três métodos diferentes: em primeiro lugar, precipitação/coagulação, em segundo lugar precipitação/coagulação e oxidação com ar ambiente e, por fim, precipitação/coagulação e oxidação com plasma não térmico. O último método se mostrou mais eficiente na remoção do arsênio da água potável, ao passo que o plasma não térmico obteve maior sucesso na oxidação de As(III) em As(V) comparado ao ar ambiente. Devido ao efeito “intensificador”, baixas concentrações de ozônio são suficientes para a remoção de arsênio e, conseqüentemente, sem ozônio filtros seriam necessários em uma possível aplicação (BACK, 2018).

## CONCLUSÕES

Portanto, nota-se que a tecnologia de plasma é inovadora na área de tratamento de efluentes, por se tratar de uma tecnologia sustentável, visto que não utiliza produtos prejudiciais ao meio ambiente. Neste trabalho, o tratamento com plasma visa transformar o As (III) em As (V), que configura uma forma menos tóxica do composto.

Por meio dos resultados preliminares obtidos, pode-se observar que a combinação de maior voltagem, tempo e vazão de gás no plasma promovem maior oxidação de As (III), sendo a tensão de grande influência na oxidação. Há ainda testes a serem realizados, a partir do processo de coagulação-floculação por meio de *Jar test*, bem como a evidência de quantificação da oxidação do arsênio através do teste de especiação de arsênio.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BACK, J. O. et al. Removal of arsenic from water with non-thermal plasma (NTP), coagulation and membrane filtration. *Water (Switzerland)*, v. 10, n. 10, p. 1–11, 2018.
2. CAO, Y. et al. Decomplexation of EDTA-chelated copper and removal of copper ions by non-thermal plasma oxidation/alkaline precipitation. *Chemical Engineering Journal*, v. 362, p. 487–496, abr. 2019.

3. CHANDANA, L.; SUBRAHMANYAM, C. Non-thermal discharge plasma promoted redox transformation of arsenic(III) and chromium(VI) in an aqueous medium. *Chemical Engineering Journal*, v. 329, p. 211–219, 2017.
4. FRIDMAN, A. et al. Non-thermal atmospheric pressure discharges. *J. Phys. D: Appl. Phys*8, R1-R24, 2007.
5. GERRITY, D. et al. An evaluation of a pilot-scale non thermal plasma advanced oxidation process for trace organic compound degradation. *Water Research*, 44 (2), 493-504.
6. LIU, Y. et al. Endogenously activated persulfate by non-thermal plasma for Cu(II)-EDTA decomplexation: Synergistic effect and mechanisms. *Chemical Engineering Journal*, v. 406, p. 126774, fev. 2021.
7. LIU, Y. et al. High-efficient decomplexation of Cu-EDTA and Cu removal by high-frequency non-thermal plasma oxidation/alkaline precipitation. *Separation and Purification Technology*, v. 257, p. 117885, fev. 2021.
8. LIU, Y. et al. High-efficient decomplexation of Cu-HA by discharge plasma: Process and mechanisms. *Separation and Purification Technology*, v. 248, p. 117137, out. 2020.
9. MARTINS, M. C. S.; PEREIRA, T. de S.; ROMERO, P. R.; FARIA, G. B.; MACHADO, M. de M. Tratamento de efluentes de drenagem ácida mineral, resíduos e rejeitos pela tecnologia de plasma. In: 31º Congresso da ABES. Curitiba, 2021.
10. MENDES, G. Fotocatálise heterogênea na oxidação de arsênio e sua remoção de águas da região do Quadrilátero ferrífero - MG. Tese (Mestrado em Agroquímica) - Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, Universidade Federal de Viçosa. Minas Gerais, p. 98. 2007.
11. PALLIER, V. et al. Effect of organic matter on arsenic removal during coagulation/flocculation treatment. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 342, n. 1, p. 26–32, fev. 2010.
12. SANJUAN, K. E. V. AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE ARSÊNIO NO TRATAMENTO CONVENCIONAL DE ÁGUA PARA CONSUMO HUMANO. Tese (mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Viçosa. p. 173. Viçosa, MG, 2017.
13. SHUKRULLAH, S. et al. Catalytic and Non-Catalytic Treatment of Industrial Wastewater under the Exposure of Non-Thermal Plasma Jet. *Processes*, v. 8, n. 6, p. 667, 4 jun. 2020.
14. RAN, J. et al. Selective Flotation of Pyrite from Arsenopyrite by Low Temperature Oxygen Plasma Pre-Treatment. *Minerals*, v. 8, n. 12, p. 568, 4 dez. 2018.
15. RATHI, B. S.; KUMAR, P. S. A review on sources, identification and treatment strategies for the removal of toxic Arsenic from water system. *Journal of Hazardous Materials*,v. 418, p. 126299, set. 2021.
16. WANG, Q. et al. Non-thermal plasma oxidation of Cu(II)-EDTA and simultaneous Cu(II) elimination by chemical precipitation. *Journal of Environmental Management*, v. 248, p. 109237, 15 out. 2019.