



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
Universidade Federal de Ouro Preto  
Escola de Minas – Departamento de Engenharia Ambiental  
Curso de Graduação em Engenharia Ambiental

---

**Maria Clara Santos Martins**

# **APLICABILIDADE DA TECNOLOGIA DE PLASMA NÃO- TÉRMICO NA OXIDAÇÃO DE AS(III) A AS(V)**

Ouro Preto

2024

Aplicabilidade da tecnologia de plasma não-térmico na oxidação de As(III) a As(V)

Maria Clara Santos Martins

Trabalho Final de Curso apresentado como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Engenheira Ambiental na Universidade Federal de Ouro Preto.

Data da aprovação: 21/02/2024.

Área de concentração: Engenharia Ambiental

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Marina de Medeiros Machado - UFOP

Co-orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Louise Aparecida Mendes - UFOP

Ouro Preto

2024

## SISBIN - SISTEMA DE BIBLIOTECAS E INFORMAÇÃO

M386a Martins, Maria Clara Santos.  
Aplicabilidade da tecnologia de plasma não-térmico na oxidação de  
As(III) a As(V).. [manuscrito] / Maria Clara Santos Martins. - 2024.  
66 f.: il.: color., tab..

Orientadora: Profa. Dra. Marina de Medeiros Machado.  
Coorientadora: Profa. Dra. Louise Aparecida Mendes.  
Monografia (Bacharelado). Universidade Federal de Ouro Preto.  
Escola de Minas. Graduação em Engenharia Ambiental .

1. Recuperação e Remediação Ambiental. 2. Plasma (Gases ionizados). 3. Arsênio. 4. Oxidação. I. Machado, Marina de Medeiros. II. Mendes, Louise Aparecida. III. Universidade Federal de Ouro Preto. IV. Título.

CDU 628.19

Bibliotecário(a) Responsável: Soraya Fernanda Ferreira e Souza - SIAPE: 1.763.787



## FOLHA DE APROVAÇÃO

**Maria Clara Santos Martins**

### **Aplicabilidade da tecnologia de plasma não-térmico na oxidação de As(III) a As(V)**

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Ouro Preto como requisito parcial para obtenção do título de Engenharia Ambiental

Aprovada em 01 de março de 2024

#### Membros da banca

Profa. Dra. Marina de Medeiros Machado - Orientadora - Universidade Federal de Ouro Preto  
Profa. Dra. Louise Aparecida Mendes - Coorientadora - Universidade Federal de Ouro Preto  
Profa. Dra. Adivane Terezinha Costa - Universidade Federal de Ouro Preto  
Msc. Glívia Braga Faria - Universidade Federal de Ouro Preto

Marina de Medeiros Machado, orientadora do trabalho, aprovou a versão final e autorizou seu depósito na Biblioteca Digital de Trabalhos de Conclusão de Curso da UFOP em 01/03/2024.



Documento assinado eletronicamente por **Marina de Medeiros Machado, PROFESSOR DE MAGISTERIO SUPERIOR**, em 19/03/2024, às 14:46, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [http://sei.ufop.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](http://sei.ufop.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **0687089** e o código CRC **ABBAB4EF**.

*Dedico este trabalho aos meus pais, Rogério e Silvânia e à minha irmã, Ana Luísa, que sempre apoiaram meus estudos e ao meu tio Sebastião Martins (in memoriam) por todo carinho e torcida pela finalização da minha graduação.*

## AGRADECIMENTOS

Sou grata a todos que tornaram possível a realização da minha graduação, que se encerra com a execução deste trabalho. Em primeiro lugar, agradeço a Deus por ter me iluminado e por me permitir concluir essa etapa da minha vida.

Aos meus pais, Silvânia e Rogério, pelo amor, apoio incondicional e todo esforço em me proporcionar o melhor estudo possível. À minha irmã, Ana Luísa, por sempre me estender a mão, por acreditar no meu potencial e nunca me deixar desistir. Aos demais familiares, em especial minhas madrinhas e meus tios, tias, primos e avós da família Martins que sempre estiveram presentes e torceram pelo meu sucesso. Agradeço em especial ao meu tio Tete, que sempre esteve presente e me proporcionou desde a infância momentos marcantes. Poder ver sua alegria e apoio em me ver formado foi único. Você me deu forças para finalizar esse TCC.

À Marina por toda orientação neste trabalho e ao longo da graduação. Obrigada por me orientar desde o meu 4º período de graduação, na iniciação científica, e por sempre me motivar e incentivar a buscar o conhecimento científico e viver experiências acadêmicas. À minha co-orientadora, Louise, pela disposição e ensinamentos durante a execução deste trabalho.

Agradeço também aos meus colegas de curso, Gallisa, Victor, Fernando, Luan e Daianna, pelas ajudas mútuas e momentos de alegria durante a graduação. Aos meus amigos, em especial Larissa, Maria Laura, Maria Fernanda e Júnia, pelos anos de amizade, cumplicidade e pelos momentos de distração dos estudos. Ao Italo, obrigada por me acalmar, incentivar, ensinar e por todos momentos que podemos vencer juntos na graduação.

À UFOP, Escola de Minas, Eng. Ambiental e todos os professores da UFOP, pelo ensino de qualidade. Ao Laboratório de Plasma, em especial aos amigos Glívia e Carlos, pelo apoio na realização deste trabalho, por todas as trocas de conhecimento e experiências em eventos científicos. Ao PET Eng. Ambiental (MEC/Sesu), onde pude viver experiências que levarei sempre comigo. À Fundação Gorceix, por todo auxílio durante minha graduação, desde os cursos fornecidos, até a oportunidade de realização de estágio e os auxílios em congressos. Ao Projeto Rondon, pela vivência enriquecedora e transformadora. Ao Laboratório de Saneamento Ambiental, Fapemig, CNPq, CAPES, Finep e Laboratório de Hidrometalurgia.

## RESUMO

O arsênio é um composto potencialmente tóxico, em que sua presença em águas pode gerar uma consequente exposição humana. Em águas naturais, as formas trivalentes (As(III)) e pentavalentes (As(V)) de arsênio inorgânico predominam, sendo o As(III) mais tóxico. Em regiões propensas à contaminação do arsênio em águas, torna-se crucial desenvolver técnicas eficazes de remediação para mitigar os riscos causados por esse elemento. Normalmente, as técnicas de remediação de arsênio em águas envolve uma oxidação do As(III) a As(V), com posterior remoção dessa espécie. Entre uma dessas técnicas possíveis estão os Processos Oxidativos Avançados (POAs), baseados na formação de radicais livres oxidantes. O plasma não-térmico (PNT) integra a gama de POAs, possuindo características que podem superar processos convencionais. Entretanto, sua aplicação na oxidação de arsênio ainda é pouco explorada. Nesse sentido, o presente trabalho buscou estudar a aplicabilidade da tecnologia de PNT na transformação de As(III) a As(V). Inicialmente foi explorado o estudo da arte da aplicação do PNT no tratamento de arsênio, utilizando a base de dados *ScienceDirect*. A pesquisa evidenciou, principalmente, as espécies reativas envolvidas na oxidação de As(III) e fatores físicos e químicos que influenciam a eficiência de oxidação. Também foram desenvolvidos oito experimentos com soluções preparadas de  $As_2O_3$  (10 mg/L), no PNT, visando estudar o efeito do PNT no pH, bem como os efeitos dos parâmetros operacionais do sistema de PNT (vazão de gás (1 e 3 L/min), tensão (8,5 e 17 kV) e tempo de tratamento (5 e 20 min)) na oxidação de As(III). O gás alimentação do PNT foi o argônio. Foi verificada uma diminuição do pH em todos os experimentos realizados, sugerindo possíveis influências das espécies reativas que acidificam o meio plasmático. Os experimentos obtiveram eficiências de oxidação de As(III) inferiores a esperada. Diante disso, não foram identificados efeitos significativos dos parâmetros na oxidação do As(III), sendo que todos contribuem igualmente no processo de oxidação. O trabalho, de modo geral, evidenciou informações que contribuem na compreensão da aplicabilidade do PNT na oxidação de As(III), o que pode servir como uma base para futuras pesquisas.

Palavras-chaves: Arsênio. Plasma não-térmico. Oxidação. Espécies reativas.

## ABSTRACT

Arsenic is a potentially toxic compound, and its presence in water can lead to human exposure. In natural waters, the trivalent (As(III)) and pentavalent (As(V)) forms of inorganic arsenic predominate, with As(III) being more toxic. In regions prone to arsenic contamination in water, it is crucial to develop effective remediation techniques to mitigate the risks posed by this element. Typically, arsenic remediation techniques in water involve the oxidation of As(III) to As(V), followed by the removal of this species. One of these possible techniques is Advanced Oxidative Processes (AOPs), based on the formation of oxidizing free radicals. Non-thermal plasma (NTP) is part of the AOPs range, possessing characteristics that can surpass conventional processes. However, its application in arsenic oxidation is still underexplored. Therefore, this study aimed to investigate the applicability of NTP technology in transforming As(III) to As(V). Initially, the state-of-the-art of NTP application in arsenic treatment was explored using the ScienceDirect database. The research mainly highlighted the reactive species involved in As(III) oxidation and the physical and chemical factors influencing oxidation efficiency. Eight experiments were also conducted with prepared As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solutions (10 mg/L) in NTP to study the effect of NTP on pH, as well as the effects of NTP system operational parameters (gas flow rate (1 and 3 L/min), voltage (8.5 and 17 kV), and treatment time (5 and 20 min)) on As(III) oxidation. The PNT supply gas was argon. A decrease in pH was observed in all experiments, suggesting possible influences of reactive species that acidify the plasma medium. The experiments yielded lower-than-expected As(III) oxidation efficiencies. Consequently, no significant effects of the parameters on As(III) oxidation were identified, indicating that all parameters contribute equally to the oxidation process. Overall, the study provided insights into the applicability of NTP in As(III) oxidation, serving as a basis for future research.

Keywords: Arsenic. Non thermal-plasma. Oxidation. Reactive species.



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Configurações da descarga de plasma. (a) Em fase gasosa. (b) Em fase líquida. (c) Em fase híbrida .....	19
<b>Figura 2:</b> Representação da bancada experimental. ....	22
<b>Figura 3:</b> Reator de PNT. ....	23
<b>Figura 4:</b> Dimensões dos jarros padrões do <i>Jar Test</i> . ....	26
<b>Figura 5:</b> Ensaio de coagulação-floculação das amostras pós-plasma. (a) Registro da operação realizada no <i>Jar Test</i> . (b) Dimensões do recipiente improvisado utilizado como jarro. ....	27
<b>Figura 6:</b> Filtração das amostras pós-plasma. ....	28
<b>Figura 7:</b> Fluxograma do procedimento analítico dos testes de oxidação de As(III) pelo PNT.....	29
<b>Figura 8:</b> Fluxograma dos procedimentos realizados na estimativa da concentração do As(III) coagulado.....	30
<b>Figura 9:</b> Fluxograma para compreensão do que corresponde a concentração de As(III) não oxidado pelo PNT e de As(V) formado no PNT. ....	33

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Vantagens e desvantagens de métodos de tratamento de arsênio. ....	12
<b>Tabela 2:</b> Delineamento experimental.....	24
<b>Tabela 3:</b> Identificação das amostras dos experimentos. ....	25
<b>Tabela 4:</b> Identificação das leituras das amostras no ICP. ....	31
<b>Tabela 5:</b> Artigos encontrados por palavra-chave no <i>ScienceDirect</i> .....	35
<b>Tabela 6:</b> Variação do pH das amostras pré-plasma e pós-plasma .....	44
<b>Tabela 7:</b> Teste ANOVA para o efeito dos parâmetros operacionais no pH das amostras pós-plasma .....	47
<b>Tabela 8:</b> Eficiência de oxidação de As(III) dos oito experimentos realizados no PNT. ....	50
<b>Tabela 9:</b> Teste ANOVA para o efeito dos parâmetros operacionais na concentração das amostras pós-plasma filtradas.....	52

**LISTA DE SIGLAS**

ATSDR	Agência para Substâncias Tóxicas e Registros de Doenças do Departamento de Saúde dos Estados Unidos
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
DL <sub>50</sub>	Dose letal para 50% dos animais submetidos a experimentação em dose aguda
DMA	Ácido dimetilarsínico
DNA	Ácido Desoxirribonucleico
E <sup>0</sup>	Potencial do Eletrodo Padrão
Eh	Potencial redox
FEAM	Fundação Estadual do Meio Ambiente
MG	Minas Gerais
MMA	Ácido metarsênico
OFV	Óxido de ferro verde
OFV-C	Óxido de ferro verde modificado com quitosana
OMS	Organização Mundial da Saúde
PNT	Plasma não-térmico
POA	Processo Oxidativo Avançado
Te	Temperatura eletrônica
USEPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
UV	Ultravioleta
WHO	<i>World Health Organization</i>

## Sumário

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2. OBJETIVO GERAL.....</b>	<b>3</b>
2.1. Objetivos Específicos .....	3
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>4</b>
3.1. Arsênio: propriedades químicas e toxicidade.....	4
3.2. Contaminação de arsênio no Quadrilátero Ferrífero .....	7
3.3. Métodos de tratamento de arsênio .....	11
3.3.1. Adsorção.....	13
3.3.2. Troca iônica.....	13
3.3.3. Coagulação-precipitação .....	14
3.3.4. Oxidação.....	15
3.4. Tecnologia de plasma não-térmico.....	16
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>21</b>
4.1. Estado da arte da aplicação do PNT no tratamento de águas contaminadas com arsênio	21
4.2. Tratamento de As(III) no PNT .....	21
4.2.1. Preparo de soluções .....	21
4.2.2. Sistema operacional do plasma não-térmico .....	22
4.2.3. Tratamento da solução de As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> no PNT .....	24
4.3. Análise do efeito dos parâmetros do PNT na oxidação de As.....	25
4.3.1. Ensaio de coagulação-floculação .....	26
4.3.2. Filtração.....	28
4.3.3. Estimativa da concentração de As(III) que coagula com FeCl <sub>3</sub> .....	29

4.3.4. Determinação da concentração de arsênio das amostras.....	31
4.2.5. Determinação da eficiência de oxidação de As(III) promovida pelo PNT .....	32
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>34</b>
5.1. Estado da Arte da aplicação do PNT no tratamento de águas contaminadas com arsênio	34
5.1.1. Espécies reativas envolvidas na oxidação de As(III).....	37
5.1.2. Efeito da tensão aplicada na eficiência de oxidação de As(III) .....	38
5.1.3. Efeito do tempo de tratamento na eficiência de oxidação de As(III).....	39
5.1.4. Efeito da concentração inicial na eficiência de oxidação de As(III).....	39
5.1.5. Imobilização de As(V) com ferro.....	40
5.1.6. Tratamento de arsênio em lixiviados de aterro sanitário.....	42
5.1.7. Tratamento simultâneo de As(III) e Cr(VI) .....	43
5.2. Efeitos do PNT sob o pH inicial das amostras pré-plasma.....	43
5.2.1. pH das amostras pré-plasma e pós-plasma.....	43
5.2.2. Análise estatística .....	47
5.3. Efeito da tensão, tempo e vazão de gás do sistema de PNT na oxidação de As(III)	48
5.3.1. Estimativa da concentração de As(III) que coagula com FeCl <sub>3</sub> .....	48
5.3.2. Eficiência de oxidação de As(III) .....	49
5.3.3. Análise estatística .....	52
5.3.4. Incertezas nos resultados da eficiência de oxidação de As(III) .....	54
<b>6. CONCLUSÃO.....</b>	<b>57</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>59</b>

## 1. INTRODUÇÃO

O arsênio (As) é um semi-metal amplamente distribuído na natureza nas formas orgânicas e inorgânicas, presente no ar, solo e água (SANJUAN, 2017) e é comumente associado a metais como Ferro, Cobre, Níquel, Zinco, sulfetos e óxidos minerais (MENDES, 2007). A mobilização do arsênio na natureza ocorre de forma natural, por emissões vulcânicas e intemperismos de rochas auríferas sulfetadas, e de forma antrópica, por uso de agrotóxicos e fertilizantes arsenicais, descarte de efluentes industriais, queima de combustíveis fósseis e a mineração de metais sulfetados (COELHO e TEIXEIRA, 2020; COSTA, 2012).

Grande parte da contaminação de arsênio ocorre devido aos processos naturais. No entanto, as atividades antrópicas têm contribuído para esse problema, especialmente para o aumento da concentração de arsênio em águas. Diante disso, atualmente a maior preocupação do arsênio está ligada à sua presença em água para consumo humano (SANJUAN, 2017), uma vez que é a forma que mais oferece risco de intoxicação por arsênio (FEAM, 2007). Em águas naturais, o arsênio ocorre, principalmente, nas formas inorgânicas como arsenito (As(III)) ou arsenato (As(V)) (GONÇALVES, 2011; TEIXEIRA, 2004). As formas inorgânicas estão entre as mais tóxicas do arsênio, sendo o As(III) cerca de 60 vezes mais tóxico do que o As(V). Os compostos de arsênio com valência  $3^+$  são os mais tóxicos, em seguida tem-se a seguinte ordem de toxicidade: compostos de  $As^{5+}$  inorgânico > compostos de  $As^{3+}$  orgânico > compostos de  $As^{5+}$  orgânico (USEPA, 2000 apud COSTA, 2012)

Nesse sentido, a grande problemática do arsênio é sua alta toxicidade. O composto, desde 1997, é considerado 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 (RENER *et al.*, 2022; SANJUAN, 2017). A intoxicação de arsênio em humanos ocorre, principalmente, pela ingestão de alimentos e água contaminada, e causa diversos problemas à saúde, tais como pulmonares, intestinais, neurológicos, arteriais e cancerígenos (RATHI e KUMAR, 2021). Para evitar tais enfermidades, a Organização Mundial da Saúde (OMS) recomenda 10  $\mu\text{g/L}$  como limite máximo de concentração de arsênio para águas de consumo humano (COELHO e TEIXEIRA, 2020).

Em algumas regiões do mundo, nas águas de consumo humano, já foram detectadas concentrações de arsênio superiores ao recomendado pela OMS (10 µg/L). No Brasil, isso ocorre, especialmente, no Quadrilátero Ferrífero, localizado no estado de Minas Gerais (MG), região onde há rochas auríferas sulfetadas. Em decorrência desta litologia, o local possui um histórico de mineração de ouro, a qual foi a principal responsável por liberar grandes concentrações de arsênio em águas por longos períodos de anos (COSTA, 2012).

O município de Ouro Preto (MG), situado no quadrilátero ferrífero, possui o As distribuído em suas rochas, especialmente no leste das Serras da cidade (MENDES, 2012). Em razão da litologia da região, há grande possibilidade de ocorrência de contaminação de águas por arsênio, principalmente nas águas subterrâneas de bairros específicos da cidade (GONÇALVES, 2011). Borba *et al.* (2004) confirmaram a contaminação de arsênio em águas de Ouro Preto, ao encontrar, na maioria de seus pontos de coleta, valores superiores ao recomendado pela OMS (10 µg/L), que variaram de 2 a 2980 µg/L. Noce (2013) também encontrou valores de arsênio acima do limite recomendado pela OMS. Um ponto de destaque foi o chafariz, localizado na Rua Santa Rita, onde pessoas que passam pelo local utilizam a água para consumo, em que o valor encontrado, no final do período chuvoso, foi de 283 µg/L.

Em regiões onde há a possibilidade de contaminações do arsênio em águas subterrâneas ou superficiais, torna-se imprescindível desenvolver técnicas de remediação eficazes para combater os riscos causados por esse elemento. A escolha da técnica de remediação envolve uma avaliação criteriosa de diversos fatores, incluindo a disponibilidade de fontes alternativas de água, opções tecnológicas, considerações econômicas, localização geográfica, contexto cultural, condições geológicas e a química específica da água (WEBB e DAVIS, 2016). Tecnologias, como adsorção, troca iônica, coagulação seguida de precipitação, osmose reversa e outras técnicas avançadas (FEAM, 2007), estão disponíveis para mitigar a presença de arsênio na água, contribuindo assim para a preservação da saúde pública e a redução dos riscos associados à contaminação por este elemento.

Nas maiorias das técnicas de remediação de As(III) das águas, inicialmente, ocorre uma oxidação deste composto a As(V) e em seguida este pode ser removido por outra técnica, como a precipitação com sais de Fe(III) e subsequente filtração do precipitado gerado. Entre os possíveis tratamentos de oxidação estão os Processos Oxidativos Avançados (POA), baseados na formação de radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), agente altamente oxidante, capaz de reagir e mineralizar compostos (MENDES, 2007).

A tecnologia de plasma não-térmico (PNT) integra a gama de processos chamados de POA, e se configura em um gás ionizado, formado por elétrons livres, cátions, ânions, átomos e moléculas em constante interação elétrica (FRIDMAN, 2008). Os agentes de reação gerados no plasma são as espécies reativas, radicais e radiação ultravioleta (SHUKRULLAH *et al.*, 2020). Devido às espécies ativas, elétrons de alta energia e às suas características ultravioletas, o PNT vem sendo aplicado no tratamento de poluentes do ambiente (LIU *et al.*, 2020). Apesar disso, o estudo da aplicação do PNT na oxidação de arsênio ainda é escasso na literatura. Por este motivo, o presente trabalho propõe avaliar a aplicabilidade da tecnologia de PNT na transformação de As(III) a As(V), de forma a promover a diminuição da sua toxicidade.

## **2. OBJETIVO GERAL**

O objetivo do presente trabalho é estudar a aplicabilidade da tecnologia de plasma não-térmico na transformação de arsênio trivalente a arsênio pentavalente.

### **2.1. Objetivos Específicos**

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Discutir o estado da arte da aplicação do PNT no tratamento de águas contaminadas com arsênio;
- Analisar os efeitos do PNT sob o pH de amostras de As(III) submetidas ao tratamento no PNT;
- Estudar o efeito de parâmetros operacionais do PNT (tensão, tempo de tratamento e vazão de gás) na oxidação de As(III).



### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Arsênio: propriedades químicas e toxicidade

O arsênio, cujo símbolo químico é o As, é considerado um metalóide, por possuir propriedades de um metal e de um ametal. Corresponde ao grupo 15 da tabela periódica, possui número atômico 33, massa atômica de 75 g/mol, densidade de 5,7 g/cm<sup>3</sup>, sublima a 613°C (SANJUAN, 2017; WHO, 2019) e pode apresentar as formas alotrópicas cinzas e amarelas (VAREJÃO, 2008).

Estabelecendo-se como o 53° elemento mais abundante da crosta terrestre (MOHAMMADI *et al*, 2023), o arsênio é encontrado naturalmente em solos e rochas e pode estar presente na água e no ar, em decorrência do escoamento e lixiviação e da poeira soprada pelo vento (ATSDR, 2007). As espécies do elemento encontradas no meio ambiente variam entre orgânicas e inorgânicas, com quatro estados de oxidação: arsenato (+5), arsenito (+3), arsina (-3) e na forma elementar (0) (SANTANA, 2021; WHO, 2019). As formas de arsênio inorgânico são as combinadas com oxigênio, cloro e enxofre, entre outros, enquanto as formas orgânicas são combinadas com o carbono e hidrogênio (ATSDR, 2007). Entre as espécies inorgânicas, o arsênio está presente em mais de 200 minerais, sendo predominantemente encontrado em sua forma natural de sulfeto, notadamente nos minerais de cobre, chumbo, níquel, cobalto, ferro e outros (ANDRADE e ROCHA, 2016). O arsênio, portanto, possui forte relação com o enxofre, estabelecendo-se como constituinte minoritário nos minerais galena (PbS), calcopirita (CuFeS<sub>2</sub>) e pirita (FeS<sub>2</sub>) e como constituinte majoritário nos minerais realgar (AsS), ouropigmento (As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) e arsenopirita (FeAsS<sub>2</sub>), sendo esta a forma natural predominantemente encontrada de arsênio na crosta terrestre (VAREJÃO, 2008).

As formas inorgânicas e orgânicas de arsênio podem ser introduzidas no meio ambiente, especialmente nas águas, de forma natural e antrópica. Entre as formas de mobilizá-lo naturalmente tem-se as erupções vulcânicas, fenômenos geotermiais e intemperismos de rochas auríferas sulfetadas. Por outro lado, pela influência antrópica, o arsênio pode ser mobilizado pela mineração e fundição de minérios, uso de agrotóxicos e fertilizantes, centrais elétricas a carvão, produção de vidro, indústrias eletrônicas, queima de combustíveis fósseis, entre outros (ATSDR, 2007; COSTA, 2012; ANDRADE e ROCHA, 2016).

Em águas naturais, o arsênio inorgânico é predominante, em relação ao arsênio orgânico, especialmente nas formas trivalentes (As(III)) e pentavalentes (As(V)) (FEAM, 2007). A espécie de arsênio na água é determinada pelo pH e potencial redox (Eh) do meio. Os

As(III) predominam em ambientes aquosos redutores (Eh negativo), com pH menor do que 6,9 (nas formas de  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  e  $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$ ) e os As(V) em ambientes oxidantes (Eh positivo) com pH maior do que 7,0 (nas formas de  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ,  $\text{HAsO}_4^{2-}$  e  $\text{AsO}_4^{3-}$ ) (WHO, 2001b; MENDES, 2007; LANHSCH *et al.*, 2012). De forma específica, em rios e lagos, o As(V) é dominante, embora possa ser encontrado o As(III), em função da redução por agentes biológicos, proximidades de despejos de efluentes industriais e em lagos estratificados, com elevados gradientes redox e sazonalmente variáveis. Em águas subterrâneas, são encontrados As(III) e As(V), devido à grande variação das condições redox dos aquíferos (WHO, 2001b), embora em regiões anaeróbias, seja mais provável encontrar espécies de As(III) (SANJUAN, 2017).

A presença de arsênio em águas gera uma consequente exposição humana, sendo a ingestão de arsênio por via hídrica um grande problema de saúde pública (ANDRADE e ROCHA, 2016). Segundo Muzaffar *et al.* (2023), o arsênio não possui um papel fisiológico essencial claramente definido nos seres humanos. Nesse sentido, o composto é considerado, desde 1997, a substância mais perigosa para a saúde humana, segundo a classificação da Agência para Substâncias Tóxicas e Registros de Doenças do Departamento de Saúde dos Estados Unidos (ATSDR) (RENER *et al.*, 2022). A toxicidade do arsênio está diretamente relacionada à espécie química envolvida. As formas orgânicas, presentes em frutos do mar ou metabólitos das formas inorgânicas, são menos tóxicas do que as formas inorgânicas. Logo, a maioria dos casos de intoxicação do ser humano por arsênio são devidos à exposição às espécies inorgânicas (ATSDR, 2007).

Entre as espécies de arsênio inorgânico, o As(III), é mais tóxico do que o As(V), principalmente, devido à sua alta solubilidade, mobilidade (RAHMAN e SINGH, 2019) e pelo caráter de genotoxicidade (OZTURK, 2022). A maioria dos compostos de arsênio, sejam eles orgânicos ou inorgânicos, passam por uma conversão pelo organismo humano, resultando na forma trivalente do arsênio. Isso inclui a transformação do arsênio elementar, que neste estado não é tóxico, mas acaba sendo convertido a produtos tóxicos (ANDRADE e ROCHA, 2016).

Outras conversões do arsênio inorgânico no organismo humano, para formas menos tóxicas, também podem ocorrer, pelo processo de metilação. A metilação envolve a biotransformação do As(III) ao ácido metarsênico (MMA) e ácido dimetilarsênico (DMA),

principalmente no fígado. Esse processo torna as formas inorgânicas menos reativas nos tecidos, resultando em uma diminuição da toxicidade. No entanto, a eficácia desse mecanismo tende a diminuir com doses mais elevadas de arsênio (FEAM, 2007).

O arsênio inorgânico, ao entrar no organismo humano, é prontamente absorvido pelo trato gastrointestinal (cerca de 70–90% do arsenito e arsenato), em seguida é distribuído pela corrente sanguínea para diferentes órgãos, como fígado, rins, pulmões, bexiga e, secundariamente, para tecido muscular/nervoso (PALMA-LARA *et al.*, 2020; OZTURK *et al.*, 2022; TEIXEIRA, 2004). O arsenato possui similaridades de propriedades químicas com o fósforo, então entra sorrateiramente nos organismos (ANDRADE e ROCHA, 2016). Como resultado, este elemento se liga a grupos sulfidrilas (-SH) presentes em proteínas e em compostos de baixo peso molecular, como a glutatona e a cisteína (TEIXEIRA, 2004). Essa interação leva à inibição de enzimas, inibição do metabolismo e transporte da glicose (MUZAFFAR, 2023) e à interrupção do processo de respiração celular (TEIXEIRA, 2004).

Shen *et al.* (2013) pontuam que o As(III) também tem alta afinidade com grupamentos sulfidrilas. Por consequência, segundo Muzaffar (2023), o arsênio trivalente, incluindo suas formas metabólicas metiladas, inibe o reparo do DNA, o que aumenta a produção de espécies reativas de oxigênio e de nitrogênio. Consequentemente, é gerado um estresse oxidativo nas células, o que pode perturbar diretamente as funções de reparo do DNA (MUZAFFAR, 2023).

A principal forma de exposição do arsênio, além da profissional, é através da ingestão de alimentos e água contaminada (WHO, 2019; FONSECA, 2018). Além da via oral, a exposição ao arsênio pode ocorrer por meio dérmico ou respiratório, sendo essas vias consideradas menos perigosas em comparação com a ingestão direta. Dessa maneira, a absorção do arsênio é mais perigosa quando ocorre por ingestão, sendo que o trióxido de arsênio, em específico, é mais absorvido quando está em solução aquosa, em comparação com sua administração através dos alimentos (FEAM, 2007).

Devido à falta de coloração, sabor ou odor do arsênio, é desafiador identificar a contaminação desse elemento na água, nos alimentos ou no ar sem o uso de instrumentos científicos apropriados. Isso resulta na exposição crônica das populações humanas até que os sintomas de toxicidade se manifestem (MUSAFFAR *et al.*, 2023). O efeito tóxico torna-se ainda mais preocupante devido ao caráter cumulativo do arsênio, uma vez que, ao ser ingerido, sua eliminação, quando ocorre, é muito lenta (MANDAL e SUZUKI, 2022).

A exposição crônica pode causar manifestações sistêmicas em vários órgãos, com potencial carcinogênico ou não (FEAM, 2007). Os efeitos adversos à saúde causados pela exposição crônica de arsênio incluem, por exemplo, câncer em órgãos internos (pulmão, bexiga, rim e pele), efeitos cardiovasculares e alterações cutâneas. Estudos já desenvolvidos relatam que riscos aumentados de câncer de pulmão e bexiga e de lesões cutâneas estão associados à ingestão de água potável com concentrações menores do que 50 µg.As/L (WHO, 2001a). O arsênio também oferece risco para plantas e animais, podendo causar inibição de crescimento, amarelecimento de folhas, perdas de fertilidade, redução na produção de frutas e, aos animais, danos hematológicos, cegueira, gastrite, vômitos e diarreia e câncer (RATHI e KUMAR, 2021).

A exposição aguda a doses elevadas ou letais pode aumentar a permeabilidade vascular, resultando em perda intravascular de líquidos, desencadeando desidratação grave e desequilíbrio eletrolítico, manifestando-se em sintomas como dores abdominais, perda de sangue e vômitos (FEAM, 2007). A dose letal para 50% dos animais submetidos a experimentação em dose aguda, em mg/kg (DL<sub>50</sub>), em ratos é de 3 para arsina (AsH<sub>3</sub>); 14 para as formas de As(III); 20 para as formas de As(V); 700-1.8 para MMA e 700-2.600 para DMA (FEAM, 2007).

Em decorrência da ameaça que o arsênio pode causar na saúde humana, órgãos reguladores têm sido cada vez mais restritos aos valores guias. A Organização Mundial da Saúde (OMS) recomenda limite máximo para a concentração de arsênio em água destinada para o consumo humano de 10 µg/L (CUNHA e DUARTE, 2008), valor este também estabelecido como padrão de potabilidade para consumo humano de águas superficiais e subterrâneas, segundo, a Portaria n° 888/2021 do Ministério da Saúde e a Resolução CONAMA n° 396 de 2008. Além disso, para lançamentos de efluentes em cursos d'água, um destacado meio de introdução de arsênio no meio ambiente, o padrão estabelecido pela Resolução CONAMA n° 430/2011 é de 0,5 mg/L As.

### **3.2. Contaminação de arsênio no Quadrilátero Ferrífero**

A exposição crônica de humanos ao arsênio é um problema global, que afeta várias regiões do mundo, em que a principal fonte de exposição é pelo consumo de águas de aquíferos

contaminados naturalmente. A segunda fonte de contaminação mais significativa é de origem humana e está ligada à atividade de mineração (FONSECA, 2018).

No Brasil, a região do Quadrilátero Ferrífero (situado na porção centro-sul do Estado de Minas Gerais) é destacada por ser uma das localidades do mundo onde ocorre naturalmente a contaminação por arsênio (COELHO e TEIXEIRA, 2020). Essa ocorrência está diretamente relacionada à presença de depósitos de rochas auríferas sulfetadas no local, que, sob a influência do intemperismo, liberam naturalmente o arsênio no ambiente. Contudo, a atividade de mineração acentua esse processo, uma vez que os minerais que contêm arsênio são extraídos para a superfície e expostos aos processos intempéricos, tais como lixiviação e oxidação, o que pode resultar na contaminação do ambiente (SANTANA, 2005).

Segundo Ramos (2005) a lixiviação proveniente de antigas minas de ouro, que foram abandonadas décadas ou até séculos atrás, continua sendo uma fonte de contaminação de arsênio nos sistemas aquáticos e, conseqüentemente, em todo o meio ambiente. Outras formas de contaminação por arsênio, ocasionada pela mineração, são em decorrência das águas residuais geradas pela atividade (TEIXEIRA, 2007), pelo desmonte de rochas, com uso de explosivos, bem como na exploração de ouro, em que o arsênio presente nas rochas se dispersa na forma de poeira, contaminando, assim, o entorno (RIBEIRO, 2016). Como resultado, a mineração de ouro na região do Quadrilátero Ferrífero tem sido a principal responsável pela liberação de elevadas concentrações de arsênio em águas subterrâneas e em fontes de água potável (COSTA, 2012).

O município de Ouro Preto (MG), situado no Quadrilátero Ferrífero, possui o As distribuído em suas rochas, especialmente nas Serras da cidade (MENDES, 2012). Em razão da litologia da região, há grande possibilidade de ocorrência de contaminação de águas por arsênio, principalmente nas águas subterrâneas de bairros específicos da cidade, como Piedade, Taquaral, Padre Faria, Alto da Cruz, Antônio Dias e Barra (GONÇALVES, 2011). Segundo Borba *et al.* (2004), em águas subterrâneas, isso ocorre devido à oxidação natural da arsenopirita e da pirita encontradas nas rochas auríferas sulfetadas. Além disso, a oxidação da pirita e da arsenopirita em minas e rejeitos da mineração pode disponibilizar o As para o meio ambiente (MENDES, 2012).

Borba (2004) realizou um estudo hidrogeoquímico com ênfase no As, nas águas subterrâneas de Ouro Preto e Passagem Mariana (distrito de Mariana MG), sob influência de rochas portadoras de mineralizações auríferas. O autor encontrou concentrações de As total nas

amostras de água variando de 2 a 2980 µg/L e de As(III) variando de 1 a 86 µg/L. De modo específico, na Mina desativada de Chico Rei (Ouro Preto) foi encontrado As total cerca de 20 vezes acima do recomendado pela OMS (10 µg/L) e em um ponto da Mina de Passagem foi encontrado concentração de As total cerca de 300 vezes (2980 µg/L) acima do recomendado pela OMS e pela Portaria n° 888/2021 (10 µg/L).

Gonçalves e Lena (2013) também conduziram uma análise da concentração de arsênio em águas subterrâneas de Ouro Preto, especificamente nos bairros Piedade, Taquaral, Padre Faria, Antônio Dias, Alto da Cruz e Barra. Com isso, os autores encontraram concentrações de arsênio variando de 10 a 77 µg/L, em que o maior valor encontrado foi no setor Padre Faria-Alto da Cruz, com valores 7 vezes superior ao limite recomendado pela OMS (10 µg/L).

Sepulveda *et al.* (2013) determinaram a concentração de arsênio e outros elementos traços em águas de consumo de antigas minas de ouro e em águas de reservatórios de abastecimento público. O estudo foi realizado em nove pontos na Serra de Ouro Preto, onde o maior valor encontrado foi de 130,4 µg/L, enquanto em alguns pontos foram registrados valores inferiores a 59,6 µg/L. Em quatro pontos de coleta foram encontrados valores acima de 10 µg/L, sendo evidente, especialmente, no período seco.

Noce (2013) analisaram a água de Ouro Preto no período chuvoso e no período seco. A concentração de arsênio, na maioria dos pontos, foi maior no final do período chuvoso uma vez que nessa época, segundo a autora, os fluxos de água são potencializados, com isso ocorre mais lixiviação e solubilização do elemento. A autora encontrou valor de 283 µg/L em um chafariz, na Rua Santa Rita, onde pessoas que passam pelo local utilizam a água para consumo; 32,13 µg/L em uma antiga mina de ouro (Rua Chico Rei, bairro Antônio Dias), onde há uma catação clandestina, que abastece cerca de quatro famílias; 17,70 µg/L na Mina Jeje, onde há uma captação clandestina que abastece a mina e moradores vizinhos; 99,30 µg/L em uma antiga mina de ouro (Rua Chico Rei, bairro Antônio Dias), onde há uma captação clandestina, que abastece cerca de 10 famílias; 28,25 µg/L em um Reservatório João Augusto, da antiga empresa SEMAE, abastecido diretamente por antiga mina de ouro, localizado no Alto da Cruz.

Mendes (2012) analisou 93 amostras de urinas de residentes de Passagem de Mariana, para avaliar a exposição ao arsênio. As amostras de urina foram coletadas de pessoas expostas

à água com concentrações de arsênio superior ao permitido por legislações e de pessoas que não expostas a água contaminada pelo elemento. As concentrações de arsênio nas amostras de urina variaram de 8,20 a 211 µg/L, com média de 30,31 µg/L. A análise do estudo mostrou que 63% das amostras apresentaram concentrações abaixo de 15 µg/L, indicando baixo risco toxicológico. Aproximadamente 29% das amostras estavam em uma faixa considerada segura para a saúde e cerca de 7% das amostras apresentaram concentrações acima de 40 µg/L, o que pode levar a riscos à saúde.

Além disso, no estudo de Coelho e Teixeira (2020) foram encontradas 4598,541 mg/kg de arsênio em amostras de solo coletadas na mina de ouro desativada Chico Rei, em Ouro Preto. A alta concentração (cerca de 300 vezes acima do valor de prevenção de 15 mg/kg, estabelecido pela Resolução Conama n° 420/2009) evidencia a presença de arsênio nas rochas do município. Ademais, os autores comentam que, caso esse resíduo venha a sofrer um processo de lixiviação, há um risco potencial de contaminação de corpos d'águas.

Lima *et al.* (2013) realizaram coletas de sedimentos do leito e das margens do rio Ribeirão do Carmo, durante os períodos chuvoso e seco, para avaliar a concentração de elementos associados à histórica extração aurífera na região. A maioria dos pontos de coleta (Tripuí (Ouro Preto), Mina de Passagem de Mariana, Colina e Prainha (Mariana)) apresentaram concentrações de As acima do limite de prevenção de 15 mg/kg, estabelecido pela Resolução Conama n° 420/2009. As concentrações foram mais elevadas durante o período de seca. Durante esse período, as concentrações de arsênio nos pontos de coleta nas margens do rio em Passagem de Mariana, Prainha e Colina foram, respectivamente, de 16,51; 328,9 e 391,3 mg/kg, aumentando para 58,4; 510 e 602 mg/kg no leito do rio.

Nota-se, portanto, que em determinados locais de Ouro Preto e região há contaminações de arsênio acima do permitido por legislações. Os estudos evidenciam que essa contaminação ocorre em águas subterrâneas, águas de consumo e sedimentos de rios. Além disso, a exposição humana ao arsênio na região pôde ser comprovada por amostras de urina de residentes locais. Observa-se também que a contaminação é proveniente da litologia local e sob influência de atividades históricas de mineração. A presença desse elemento em concentrações acima dos limites permitidos deve ser tratada com devida atenção, em que medidas eficazes de controle e remediação precisam ser adotadas sempre que necessário, para proteger a população dos danos associados à contaminação por arsênio.

Com relação a outras localidades do mundo, em Bangladesh (Índia) ocorreu o mais grave envenenamento em massa de uma população na história (YUNUS *et al.*, 2016). A população de Bangladesh fazia uso de águas superficiais para prover água potável. Entretanto, a água foi considerada imprópria para o consumo, em decorrência de contaminações microbiológicas, que estavam causando doenças infecciosas para a população. Como solução para essa problemática, foram construídos poços tubulares para a captação de águas subterrâneas, uma ação do governo de Bangladesh juntamente com a UNICEF, nos anos 70. Até 2000, foram perfurados 10 milhões de poços em todo o país (YUNUS *et al.*, 2016; FONSECA, 2018). Contudo, naquela época, os poços não foram testados para detecção de arsênio, já que este elemento não era considerado problemático no abastecimento de água. A confirmação da contaminação dos poços só ocorreu anos depois, em 1993, e foi estimado que dezenas de milhões de pessoas estavam consumindo água contaminada com níveis de arsênio acima dos limites recomendados (YUNUS *et al.*, 2016). Além disso, foi constatado que nas águas subterrâneas de Bangladesh contêm ambas as formas de arsênio inorgânico, sendo o As(III) a espécie predominante (AHMAD *et al.*, 2018).

### **3.3. Métodos de tratamento de arsênio**

O tratamento da água contaminada com arsênio é de extrema importância devido aos sérios riscos que a contaminação por esse metalóide representa para a saúde humana. Existem várias tecnologias de tratamento disponíveis, como adsorção, troca iônica, coagulação seguida de precipitação, osmose reversa e outras técnicas avançadas (FEAM, 2007). A implementação desses métodos de tratamento pode proteger as comunidades da exposição ao arsênio na água potável, preservando a saúde pública e reduzindo os riscos de doenças graves associadas à contaminação por arsênio. A Tabela 1 resume as vantagens e desvantagens de alguns métodos de tratamento de arsênio.



**Tabela 1:** Vantagens e desvantagens de métodos de tratamento de arsênio.

<b>Método de tratamento</b>	<b>Tipos</b>	<b>Vantagem</b>	<b>Desvantagem</b>
<b>Adsorção</b>	Carvão ativado, Alumina ativada, Zeólita, Ferro zero valência, produtos agrícolas e subprodutos, resíduos industriais	- Econômico;  - Baixa manutenção;  - Fácil manuseio;	- Geração de resíduos sólidos;  - Adsorventes precisam ser substituídos quando se tornam saturados;
	Resina natural e sintética	- Alta seletividade;  - Não afetada pelo pH da solução	- Alto custo de operação e manutenção;  - O leito de resina se esgota após um tempo limitado
<b>Coagulação- floculação</b>	Alúmen, cloreto férico, sulfato férico, sulfato de alumínio	- Baixo custo;  - Fácil operação;  - Apresenta seletividade	- Geração de lodo
<b>Processo Oxidativo Avançado</b>	UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , fotocatálise, ozônio, Fenton e reação tipo Fenton, ElectroFento	- Produtos de oxidação final são altamente eficientes	- Não seletividade do composto alvo;  - Elevados custos de operação e manutenção

Fonte: adaptado de Alka *et al.* (2012) e Mahamallik e Swain (2023).

### 3.3.1. Adsorção

A adsorção é um processo que utiliza sólidos para remover substâncias de soluções gasosas ou líquidas, as quais são acumuladas na superfície do material sólido. O processo é comumente utilizado para remover arsênio da água, em que os íons de arsênio dissolvidos na água passam por um leito contendo adsorvente, são retidos e, então, removidos da solução (MAHAMALLIK e SWAIN, 2023; AHMED *et al.*, 2022). A operação é influenciada pela concentração inicial de arsênio, pH, teor de fosfato, dose de adsorvente e potencial redox (Eh) (SEVAK e PUSHKAR, 2023). Além disso, a taxa de remoção de arsênio na adsorção depende do estado de oxidação do arsênio, sendo o As(V) mais facilmente adsorvido do que As(III) (USEPA, 2001). Nesse sentido, metodologicamente, o As(III) é oxidado a As(V) antes da realização da adsorção, aumentando, assim, a eficiência de remoção do contaminante (AHMED *et al.*, 2022).

Diferentes materiais adsorventes podem ser utilizados no processo de adsorção de arsênio, como carvão ativado, alumina ativada, óxidos de ferro, zeólitas, argilas, entre outros. Segundo Sanjuan (2017), no caso da alumina ativada, composta essencialmente por  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , o adsorvente é disposto em um leito fixo pelo qual a água a ser tratada passa. O uso da alumina ativada possui a vantagem de remover efetivamente o As(III), provavelmente devido à oxidação de As(III) a As(V) na superfície do material (FEAM, 2007).

As vantagens do método de adsorção incluem sua operação e manuseio simples, o custo-benefício, pouca geração de resíduos secundários e o material de adsorção pode ser reutilizado múltiplas vezes após a recuperação do arsênio (SEVAK e PUSHKAR, 2023). No entanto, a principal desvantagem surge quando há a presença de outros contaminantes, o que pode competir com o arsênio pela superfície de adsorção (FONSECA, 2018).

### 3.3.2. Troca iônica

A troca iônica é um processo onde ocorre a transferência de íons negativos (ânions) e íons positivos (cátions) que estão eletrostaticamente ligados à superfície de um sólido. Durante o tratamento, íons presente na solução são trocados pelos íons presentes na fase sólida (ALKA, 2021). O meio empregado para a troca iônica geralmente consiste em uma resina derivada de materiais poliméricos naturais ou materiais orgânicos sintéticos, os quais contêm grupos funcionais iônicos capazes de realizar essa troca (como carboxilato, sulfonato e aminas

terciárias ou quaternárias) (RAJU, 2021; BHATTACHARYA *et al.*, 2023). Esses grupos são trocados por íons de mesma carga em solução com uma atração de troca mais forte pela resina. Para a remoção de arsênio presente na água, são empregadas resinas aniônicas de base fraca, cuja faixa de pH utilizada é mais ampla (MAHAMALLIK e SWAIN, 2023).

No tratamento de águas contaminadas com arsênio, a troca iônica é uma tecnologia amplamente utilizada. No processo, conforme a água contaminada por arsênico atravessa a resina, os ânions de arsênio são substituídos por outros íons presentes na resina (PAL, 2015). Quando todos ou a maioria dos locais de troca são ocupados por arsênio a resina se esgota, a qual pode ser regenerada com cloreto de sódio. O As(III) normalmente não é eliminado na troca iônica, devendo haver, portanto, uma oxidação de As(III) a As(V) antes do tratamento (MUKHERJEE *et al.*, 2023).

A eficácia da troca iônica é influenciada pela concentração de arsênio, alto teor de sulfato, pela presença de sais dissolvidos (BHATTACHARYA *et al.*, 2023), em que pode apresentar remoção de 97,9% de arsênio em água na faixa de pH de 3,5 a 7 (ALKA, 2021). Entretanto, as desvantagens do processo referem-se a perda de eficácia na presença de sais que competem pela troca iônica, e de ferro, que forma complexo com o arsênio (RAJU, 2021); incrustamento da resina na presença de matéria orgânica, sólidos suspensos ou outro contaminante (USEPA, 2001); alto custo de operação; geração de lodo contaminado com arsênio e de lodo contendo residual de reagentes químicos utilizados na regeneração da resina (PAL, 2015).

### **3.3.3. Coagulação-precipitação**

A coagulação-precipitação é uma das melhores alternativas para a remoção de arsênio da água, em razão do seu baixo custo e alta eficiência (WANG *et al.*, 2021). O processo consiste na adição de coagulantes que anulam a carga negativa das partículas coloidais e forma espécies hidrolisadas com carga positiva, permitindo, assim, a aglomeração das partículas. Essa primeira etapa ocorre de forma rápida, na unidade de mistura rápida e depende da dosagem do coagulante e do pH. Em seguida ocorre a etapa de floculação (mistura lenta), em que as partículas se chocam umas às outras e são aglomeradas em partículas maiores (flocos). Após a mistura lenta, os flocos formados sedimentam e podem ser removidos por filtração (RATHI e KUMAR, 2021; SANJUAN, 2017).

Os coagulantes amplamente utilizados são os sais de alumínio (sulfato de alumínio e policloreto de alumínio) e de ferro (cloreto férrico e sulfato férrico), sendo o coagulante férrico

mais efetivo na remoção de arsênio (BHATTACHARYA *et al.*, 2023). Ambos coagulantes são mais eficientes na remoção de As(V), uma vez que o As(III) interage pouco com óxidos metálicos, devido à sua forma não dissociada ( $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ) (WANG *et al.*, 2021). Caso somente o As(III) esteja presente na solução, deve ser realizada uma oxidação à As(V), antes do tratamento por coagulação-precipitação (USEPA, 2001; PALLIER *et al.*, 2010). Em relação ao As(V), o coagulante interage com a sua forma aniônica, o que facilita as interações eletrostáticas. Estas interações são mais eficazes dentro da faixa de pH entre 4 e 7 (SANJUAN, 2017).

O processo de coagulação-floculação, de modo geral, é influenciado pela dose de coagulante, tempo de mistura, pH (a eficiência é reduzida para extremos), estado de oxidação e concentração de arsênio, relação de concentração entre As(III) e As(V), temperatura, presença de outros solutos inorgânicos (como sulfatos, fosfatos, carbonatos e cálcio) (SANJUAN, 2017). No caso do As(V), o pH tem um papel mais significativo na eficiência da remoção do que a dosagem do coagulante e a concentração inicial de arsênio. Já em relação ao As(III), a situação se inverte: a remoção está fortemente associada à dosagem do coagulante e à concentração de arsênio, sendo pouco afetada pelo pH da solução (BHATTACHARYA *et al.*, 2023). Para determinar a dose e o pH ideais para a coagulação, é necessário a criação de diagramas de coagulação. Esses diagramas envolvem a sobreposição do diagrama de solubilidade do coagulante com as condições de dosagem do coagulante e o respectivo pH necessário para o processo de coagulação, tudo isso avaliado por meio de *Jar Test* (SANJUAN, 2017).

As vantagens do processo de coagulação-precipitação referem-se ao seu baixo custo e facilidade de operação (MAHAMALLIK e SWAIN, 2023). De acordo com Cunha e Duarte, (2008), a coagulação de As(V) com cloreto férrico, em um pH de 6 a 8 tem 90 a 95% de eficiência. Essa eficiência cai para menos de 30% quando se trata de As(III). As desvantagens do processo referem-se, principalmente, à lama residual gerada (MAHAMALLIK e SWAIN, 2023).

#### **3.3.4. Oxidação**

Os processos convencionais de remoção de arsênio das águas geralmente envolvem um pré-tratamento de oxidação do As(III), seguido pela remoção da espécie formada, por outra tecnologia (MENDES, 2007), uma vez que remover As(III) é mais difícil do que remover As(V), devido à sua baixa afinidade por superfícies minerais (MAHAMALLIK e SWAIN,

2023). Sendo assim, em águas contaminadas, As(III) é normalmente oxidado em As(V) antes de ser removido da água (MARINHO *et al.*, 2019). Nesse sentido, o principal propósito da oxidação é transformar o As(III), que é solúvel, em As(V), o qual é posteriormente precipitado. O As(III) pode ser oxidado, por exemplo, por oxigênio, ozônio, cloro livre, hipoclorito, permanganato e peróxido de hidrogênio (RAJU, 2021).

Entre os possíveis métodos de oxidação do arsênio trivalente estão os processos oxidativos avançados. Os POAs baseiam-se na formação de radicais livres de oxigênio, como os radicais hidroxilas (OH), que são considerados um forte agente oxidante, que interagem com os poluentes das águas e os transformam em produtos menos tóxicos ou não tóxicos (MUKHERJEE *et al.*, 2023). Para gerar os agentes oxidantes, é introduzido ao sistema de tratamento energia elétrica, radiação e/ou energia química (MURUGESAN, 2022).

Integram os POA a oxidação de Fenton, oxidação de ar úmido, oxidação ultrassônica, oxidação à base de per-sulfato, oxidação fotoquímica, ozonização, raios gama ou radiação de feixe de elétrons e oxidação eletroquímica (SARAVANAN *et al.*, 2022). Os POAs possuem uma eficiência na decomposição de compostos complexos e não biodegradáveis, possuem alta eficácia de oxidação, não produzem poluentes secundários e não são considerados seletivos no tratamento dos compostos (SARAVANAN *et al.*, 2022; MURUGESAN, 2020). Entretanto, a principal barreira para o tratamento são os elevados custos de operação e manutenção (KUMARI e KUMAR, 2023).

### **3.4. Tecnologia de plasma não-térmico**

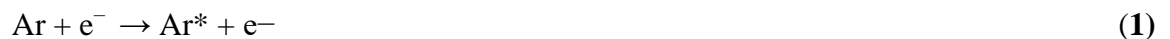
A tecnologia de plasma integra a gama de processos chamados de POA e se configura em um gás ionizado, formado por elétrons livres, cátions, ânions, átomos e moléculas em constante interação elétrica (FRIDMAN, 2008). O plasma é considerado o quarto estado da matéria (sólido, líquido, gás e plasma), sendo formado pelo fluxo de gás em contato com um campo elétrico. A ionização do gás favorece a produção de espécies altamente reativas, incluindo íons carregados positivos e negativos, elétrons, radicais e moléculas neutras (PIPLIYA *et al.*, 2023).

As espécies excitadas, por sua vez, oxidam, reduzem ou decompõem as moléculas poluentes em aplicações de controle de poluição (FRIDMAN, 2005). Plasmas podem ser encontrados tanto de forma natural ou artificial. Entre os exemplos de plasmas naturais, destacam-se as Auroras Boreais, o Sol e os Raios. Já no âmbito dos plasmas artificiais, incluem-

se dispositivos como lâmpadas fluorescentes, luzes de néon, hardwares de computadores e celulares, televisores de plasma, entre outras tecnologias (FRIDMAN, 2008).

Entre as espécies oxidativas produzidas pelo plasma estão as hidroxilas, um forte agente oxidante, apresentando rápida reatividade com os poluentes presentes na água, e outras baseadas em oxigênio ( $O_3$ ,  $H_2O_2$ ,  $\bullet HO_2$  e  $\bullet OH$ ) e em nitrogênio ( $NO$ ,  $NO_2$ ) (SHUKRULLAH *et al.*, 2020). O tipo de espécie reativa formada depende do gás de alimentação utilizado na geração do plasma. Por exemplo, quando o argônio (Ar) é utilizado, são formadas espécies  $\bullet OH$  e  $\bullet H$  (CUBAS *et al.*, 2019).

O plasma gerado com o Ar forma espécies reativas de alta densidade eletrônica e vida útil. O Ar inicialmente sofre uma excitação ( $Ar^*$ ) (Eq. 1) e ionização ( $Ar^+$ ) (Eq. 2) (CUBAS *et al.*, 2019). As espécies excitadas de  $Ar^*$  transferem energia para as moléculas de água. As moléculas de água excitadas, por sua vez, formam  $H_2O_2$  (Eq. 3, 4 e 5). Na presença de luz UV, o  $H_2O_2$  formado pode ser convertido em radicais hidroxila (Eq. 6) (CHANDANA *et al.*, 2018).



O plasma apresenta características que podem superar processos convencionais. Seu grande destaque é a capacidade de produzir concentrações muito altas de espécies energéticas e quimicamente ativas. Quando o sistema de plasma está fora do equilíbrio termodinâmico, mesmo que a concentração das espécies reativas seja alta, a temperatura do conjunto das

espécies é baixa quanto a temperatura ambiente (FRIDMAN, 2008). As espécies uma vez formadas, podem substituir as reações convencionais em muitos processos (CUBAS *et al.*, 2019).

A depender da temperatura eletrônica ( $T_e$ ), o plasma é categorizado em plasma térmico e plasma não-térmico. O plasma térmico é caracterizado por apresentar o equilíbrio termodinâmico entre as espécies do meio, em que se manifesta em temperaturas e pressões mais altas ( $T_e > 70.000 \text{ K} \sim 6 \text{ eV}$ ). Um exemplo do plasma térmico são as descargas térmicas de arco. O plasma não-térmico, por sua vez, geralmente é gerado em pressões baixas ou em níveis de potência mais baixos. Além disso, não apresenta equilíbrio termodinâmico, em que a temperatura das partículas pesadas é superior à temperatura eletrônica. Em muitos sistemas de plasma não-térmicos, a temperatura eletrônica é cerca de 1 eV (aproximadamente 10.000 K), enquanto a temperatura do gás está próxima da temperatura ambiente. Outra diferença entre o plasma frio e o plasma quente é que o primeiro é mais seletivo, enquanto o segundo é mais potente (FRIDMAN, 2008).

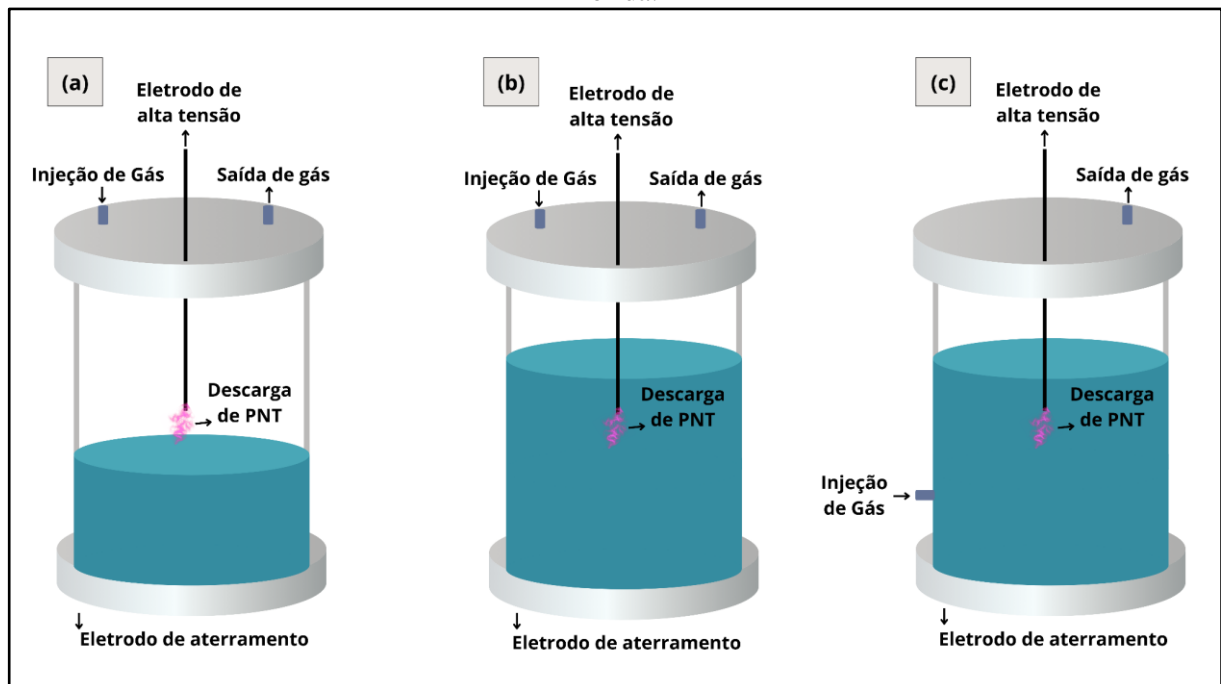
A geração de plasma geralmente compreende um sistema, composto por gás de arraste (podendo ser, por exemplo, o oxigênio ( $\text{O}_2$ ), argônio, nitrogênio ( $\text{N}_2$ ), hélio (He) ou o próprio ar atmosférico), uma fonte de energia de alta tensão e eletrodos. O plasma térmico é gerado usando corrente contínua ou alternada e fontes de ondas eletromagnéticas, como radiofrequência e micro-ondas. Tem sido aplicado em tecnologia de limpeza para desintoxicar materiais residuais, tecnologia de revestimento por meio de deposição química de vapor e pulverização de plasma, tecnologia de síntese de nanomateriais e processos de recuperação de metal (MURUGESAN *et al.*, 2020). O plasma não-térmico é gerado por meio de corrente contínua ou alternada e por diferentes tipos de configurações de reator, como descarga de barreira dielétrica, descarga de arco deslizante e descarga corona (KYERE-YEBOAH *et al.*, 2023).

Em condições laboratoriais o PNT é gerado por uma descarga de baixa corrente e alta tensão. A descarga elétrica pode ser visualizada ao inserir em um tubo de vidro, contendo dois eletrodos, um gás ou vários gases, o qual é conectado a uma fonte de energia. Ao ligar a fonte de energia, uma diferença de potencial entre os dois eletrodos é formada, em que à medida que a tensão aumenta, a corrente atinge uma elevação capaz de gerar uma grande quantidade de elétrons. Os elétrons emitem fótons, fazendo com que uma descarga luminosa seja visualizada (FRIDMAN, 2008).

A eficácia do processo PNT depende de diversas variáveis, como o tipo de gás, a vazão do gás, a vazão da substância em tratamento, a tensão aplicada, a frequência e o modo de exposição. Além disso, propriedades físicas e químicas da solução em tratamento, como pH, condutividade e umidade relativa (MURUGESAN *et al.*, 2020).

As descargas de PNT podem ser configuradas em fase gasosa, líquida ou híbrida (Figura 1). Na configuração de fase gasosa, o plasma é gerado acima do líquido no reator, resultando em menor consumo de energia em comparação com a fase líquida. Já na fase líquida, um eletrodo é submerso à solução de tratamento, ou seja, o plasma é gerado dentro do líquido no reator. Essa configuração demanda mais energia para oxidação e cavitação da água e as espécies reativas geradas reagem efetivamente com contaminantes, porém possuem vida útil curta. A descarga híbrida concorre com as demais configurações, sendo relativamente eficiente em termos energéticos e produz uma quantidade significativa de radicais (KYERE-YEBOAH *et al.*, 2023).

**Figura 1:** Configurações da descarga de plasma. (a) Em fase gasosa. (b) Em fase líquida. (c) Em fase híbrida.



Fonte: Adaptado de Kyere-yeboah *et al.* (2023).

Os tratamentos aplicados no PNT podem ser diretos ou indiretos. No modo direto, a amostra em tratamento é exposta à descarga de plasma, em que os poluentes interagem



diretamente com os fótons/radiação ultravioleta e as espécies químicas reativas e são, então, degradados. Por outro lado, no modo indireto, uma água é submetida ao plasma, sendo denominada, ao final da exposição direta, água ativada por plasma. Após tratamento, a água ativada por plasma contém em seu meio espécies ativas de meia-vida curta e longa e pode ser aplicada em amostras ou superfícies a serem tratadas. A água ativada por plasma vem sendo aplicada, principalmente, na descontaminação de superfícies e não é apropriada para a decomposição de poluentes químicos complexos como o modo direto (MURUGESAN *et al.*, 2020).

O PNT vem sendo investigado e aplicado para inativação de bactérias (KATSAROS *et al.*, 2023; SAMPAIO *et al.*, 2022; CUBAS *et al.*, 2019; CHANDANA *et al.*, 2018); para a degradação de poluentes orgânicos (CERIANI *et al.*, 2018; CHANDANA *et al.*, 2015; LEE *et al.*, 2018); para a descomplexação de metais (LIU *et al.*, 2020; WANG *et al.*, 2020), para o tratamento de águas residuais de modo geral (SHUKRULLAH *et al.*, 2020), entre outros.

Na literatura também há estudos envolvendo o tratamento de arsênio no PNT. Jiang *et al.*, (2015a) e Chandana e Subrahmanyam (2017) investigaram a aplicação do PNT nas transformações redox individuais e simultâneas de As(III) e Cr(IV). Jiang *et al.*, (2015a) estudaram a oxidação de As(III) e remoção simultânea com íons de ferro. De modo semelhante, Munnaf *et al.*, (2023) e Shaik e Choi (2023) utilizaram o PNT, juntamente com nanopartículas sintetizadas de placas de ferro residual, para remoção de As(III). Back *et al.* (2018), por sua vez, promoveram a remoção de arsênio de águas, por meio de uma combinação de tratamento com PNT, coagulação e ultrafiltração.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Estado da arte da aplicação do PNT no tratamento de águas contaminadas com arsênio

Foi realizada uma pesquisa na literatura de trabalhos que envolvem a temática de aplicação do PNT na oxidação de arsênio. Para isso, foi conduzida uma busca na base de dados *ScienceDirect*, utilizando as palavras-chave “*Non thermal-plasma*” AND “*Arsenic*” e “*glow discharge plasma*” AND “*Arsenic*”. A *ScienceDirect* foi escolhida devido à sua reputação como plataforma abrangente de publicações científicas. A busca na base de dados científicos não contou com recorte temporal.

As palavras-chaves foram pesquisadas na pesquisa avançada do *ScienceDirect* no campo de “buscar em títulos, resumos e palavras-chave”. Com o resultado das pesquisas foi selecionado os artigos diretamente ligados à aplicação do PNT no tratamento de águas contaminadas com arsênio. Após a seleção dos artigos, foi realizada a leitura e síntese das informações obtidas. Com isso, foi conduzida uma discussão, comparando as diferentes abordagens e resultados.

### 4.2. Tratamento de As(III) no PNT

#### 4.2.1. Preparo de soluções

Todas as vidrarias utilizadas para o preparo das soluções foram lavadas com detergente e água corrente, enxaguadas com água destilada e submersas em solução de ácido nítrico 10% (v/v), por um período de, no mínimo, 24 horas antes do uso. Após este período as vidrarias foram enxaguadas com água destilada.

Para os testes de oxidação de As(III) a As(V), promovida pelo PNT, foram preparadas soluções de óxido de arsênio ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ) de 2000 mg/L, com base na metodologia de Mendes (2007). Utilizou-se 2,649 g de  $\text{As}_2\text{O}_3$ , o qual foi dissolvido em 25 mL de hidróxido de potássio 20% (m/v), seguido pela diluição para 1000 mL com ácido sulfúrico 1% (v/v). Feito isso, foi retirado 10 mL da solução resultante, a qual foi diluída em 2000 mL de água destilada, obtendo, assim, solução de  $\text{As}_2\text{O}_3$  de 10 mg/L. Após o preparo da solução de  $\text{As}_2\text{O}_3$  foi medido o pH, o

qual foi ajustado para 7,0 +/- 0,3 com hidróxido de potássio e/ou solução de ácido sulfúrico 1%. As soluções de  $As_2O_3$  foram armazenadas em vidro âmbar e estocadas a 4°C no escuro.

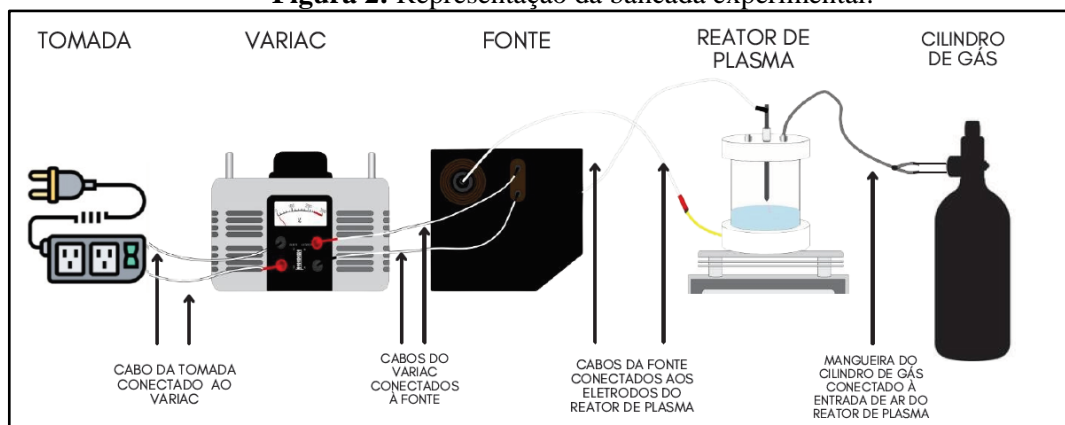
A diluição da solução estoque de arsênio para 10 mg/L foi realizada três vezes para que fosse possível realizar todos os experimentos programados. Salienta-se que a concentração de  $As_2O_3$  foi ajustada para 10 mg/L devido ao limite de detecção do equipamento utilizado na determinação da concentração de arsênio (detalhes no item 4.3.4). Caso a amostra reduzisse 90% de sua concentração no PNT, ainda estaria dentro do limite de detecção do equipamento. Além disso, destaca-se que, a fim de minimizar incertezas quanto à concentração presente na solução estoque, foi armazenado 15 mL de cada solução para determinar a real concentração da amostra (detalhes no item 4.3.4).

Para o preparo da solução de KOH, utilizou-se 20 g de KOH em um béquer, o qual foi dissolvido com água destilada (procedimento realizado em banho de gelo). Após o KOH ser dissolvido totalmente, a solução formada foi transferida para um balão volumétrico de 100 mL e o volume foi completado com água destilada. Para o preparo da solução de ácido sulfúrico 1% foi transferido 10 mL de  $H_2SO_4$  para um balão volumétrico de 1000 mL, o qual foi completado com água destilada.

#### 4.2.2. Sistema operacional do plasma não-térmico

O sistema de PNT, onde foram desenvolvidos os experimentos, está representado na Figura 2. O sistema é composto por uma chave de energia, responsável por transmitir energia ao sistema; Variac TDGC2-5 (220-240 V; 60 Hz; 6,3 A; 1-1,5 kVA), que controla a potência da fonte de alta tensão; fonte de alta tensão (com capacidade de 17 eV, 60 Hz, 30 mA e corrente alternada (Neon Ena)), a qual eleva a tensão recebida e transfere a energia para o reator de plasma não-térmico; reator de PNT e cilindro de gás argônio, sendo o gás de arraste do PNT.

**Figura 2:** Representação da bancada experimental.



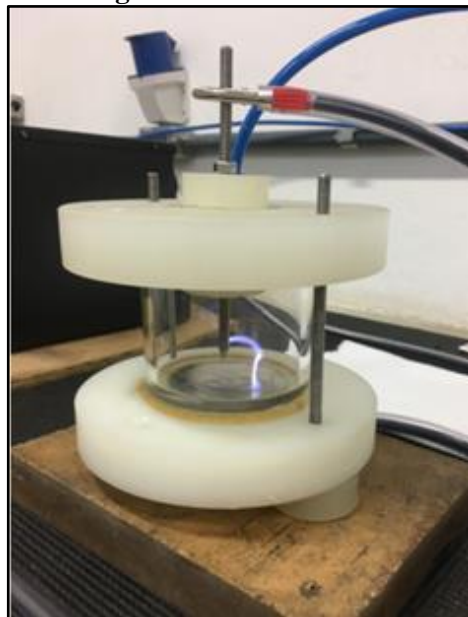
Fonte: Gallisa *et al.* (2021) e Martins *et al.* (2021).

O reator de PNT utilizado, em razão da geometria de seus eletrodos metálicos, é denominado ponta-plano (Figura 3). O reator é cilíndrico, do tipo gás-líquido, em pressão atmosférica. Suas paredes internas e externas são de borossilicato, com uma camisa de resfriamento, para manter a temperatura da solução constante durante os experimentos. O reator é selado por uma tampa de Teflon, em que a injeção do gás de arraste ocorre em um orifício da tampa.

O eletrodo inferior ocupa toda a base do vidro do reator e o superior atravessa a tampa do reator. Fez uso do reator ponta-plano pois, diante de testes preliminares realizados por Gallisa *et al.* (2021) e Martins *et al.* (2021) notou-se que este é o reator que apresenta melhor desempenho, entre os disponíveis no Laboratório de Plasma (Escola de Minas – UFOP) onde foi desenvolvida a pesquisa.

O gás de arraste utilizado nos experimentos foi o argônio e o GAP (distância do eletrodo superior do reator à superfície da solução) foi de 0,5 cm. Após o tratamento de cada experimento, o reator foi lavado com água destilada e secado.

**Figura 3:** Reator de PNT.



Fonte: Elaboração própria.

### 4.2.3. Tratamento da solução de As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no PNT

Após o preparo da solução de As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram realizados oito experimentos no PNT, de 220 mL cada, com a solução de As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10 mg/L (amostra pré-plasma). Os testes foram realizados em duplicata. Durante o processo foram otimizados parâmetros operacionais do sistema de PNT: vazão de gás (1 e 3 L/min), tensão (50 e 100%) e tempo de exposição à descarga plasmática (5 e 20 min), como apresentado na Tabela 2. Este delineamento experimental foi traçado no *software* STATISTIC (versão 10.0).

Salienta-se que não foi possível medir diretamente a tensão aplicada ao plasma, portanto, os experimentos foram realizados com 50% e 100% da capacidade máxima de 17 kV da fonte de alta tensão, o que corresponde a 8,5 e 17 kV. Entretanto, estes valores podem ser menores, em decorrência da perda de energia no sistema.

**Tabela 2:** Delineamento experimental.

<b>Experimento</b>	<b>Tensão (kV)</b>	<b>Tempo (min)</b>	<b>Vazão de gás (L/min)</b>
<b>1</b>	8,5	5	1
<b>2</b>	8,5	5	3
<b>3</b>	8,5	20	1
<b>4</b>	8,5	20	3
<b>5</b>	17	5	1
<b>6</b>	17	5	3
<b>7</b>	17	20	1
<b>8</b>	17	20	3

Fonte: Elaboração própria.

Antes do tratamento no plasma, foi medido o pH das amostras pré-plasma, com o uso de um pHmetro de bancada (modelo DIGIMED DM-22). O pH também foi medido nas amostras tratadas no plasma (amostra pós-plasma), imediatamente após o tratamento, para verificar a variação no pH que o PNT promove.

Com os resultados do pH das amostras pós-plasma foi conduzida uma análise estatística, empregando o teste ANOVA (Análise de Variância), realizada no *software* STATISTIC (versão 10.0). Este método estatístico foi empregado com o intuito de investigar possíveis diferenças significativas entre os valores de pH das oito amostras pós-plasma e a influência que os parâmetros operacionais (tensão, tempo e vazão de gás) sob o pH. Para isso, foi analisado o

valor-p. O teste foi conduzido com um nível de significância de 90%. Logo, foram considerados como significativos os resultados com valor-p inferiores a 0,1.

Após a realização dos experimentos, foi medido 200 mL de cada amostra pós-plasma para o ensaio de coagulação-floculação (detalhados no item 4.3.1), o qual foi realizado simultaneamente após os testes no PNT.

#### 4.3. Análise do efeito dos parâmetros do PNT na oxidação de As

Para analisar o efeito dos parâmetros do sistema de PNT (tensão, vazão de gás e tempo) na oxidação de As(III) foi necessário mensurar a concentração de As(III) das amostras pós-plasma e compará-las com a concentração de As(III) das amostras pré-plasma (detalhes no item 4.3.4). Para isso, foi necessário realizar etapas de coagulação-floculação, entre outras, conforme pontuado a diante.

A identificação das amostras dos experimentos realizados e o seu significado está apresentada na Tabela 3. Detalhamento dos procedimentos realizados com as amostras identificadas como “Amostra pós-plasma filtrada”, “Branco coagulado” e “Branco filtrado” serão dados nos tópicos adiante.

**Tabela 3:** Identificação das amostras dos experimentos.

<b>Identificação da amostra</b>	<b>Observação</b>	<b>Hipótese de elemento presente</b>
Amostra pré-plasma	Solução estoque de $As_2O_3$ sem tratamento no PNT	As(III)
Amostra pós-plasma	Amostra de $As_2O_3$ tratada no PNT	As(III) e As(V)
Amostra pós-plasma filtrada	Amostra de $As_2O_3$ tratada no PNT, submetida ao <i>Jar Test</i> e filtrada	As(III)
Branco filtrado	Amostra de $As_2O_3$ (sem tratamento no PNT) após filtração.	As(III)
As(III) coagulado	$As_2O_3$ que interagiu com $FeCl_3$ e ficou retido no filtro	As(III)

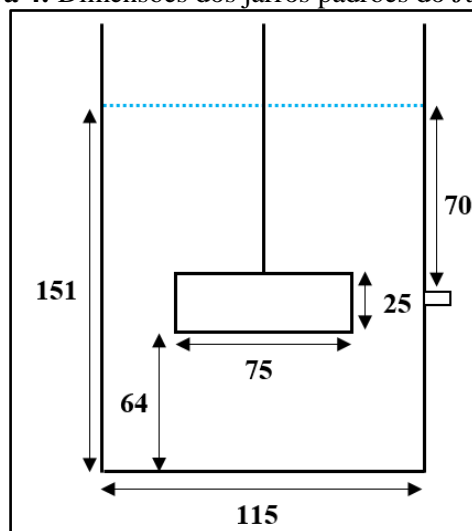
Fonte: Elaboração própria.

### 4.3.1. Ensaio de coagulação-floculação

A finalidade do ensaio de coagulação-floculação foi de precipitar o possível As(V) formado no PNT. A hipótese estabelecida era que as amostras pós-plasma continham tanto o As(V) formado sob influência do PNT, como também certa quantidade de As(III) não oxidado no PNT. Nesse sentido, tendo em vista que, para realizar a análise da concentração de arsênio era necessário que estivesse, nas amostras pós-plasma, apenas o remanescente de As(III) não oxidado pelo PNT, foi necessário retirar o As(V) formado. Isso foi realizado por meio de ensaio de coagulação-floculação, uma vez que o As(III) possui menos resistência de coagular do que o As(V) (WANG *et al.*, 2021; PALLIER *et al.*, 2010; USEPA, 2001).

Os procedimentos estabelecidos no ensaio de coagulação-floculação foram baseados na metodologia de Pallier *et al.* (2010), em que foi utilizado o *Jar Test* (modelo JLDB-9020-0062). O *Jar Test* é um equipamento de reatores estáticos, constituído de 6 jarros, paletas de agitação, motor com rotação controlada, mangueira de saída para coleta de amostras, tacômetro digital com visor mostrando a rotação das paletas e controles para ajuste da rotação. Os jarros do equipamento são de acrílico transparente, com base quadrada de dimensões internas de 115 mm e volume de 2L (DI BERNADO *et al.*, 2011). As demais dimensões, em mm, das paletas e do jarro padrão do *Jar Test* estão representadas na Figura 4.

**Figura 4:** Dimensões dos jarros padrões do *Jar Test*.

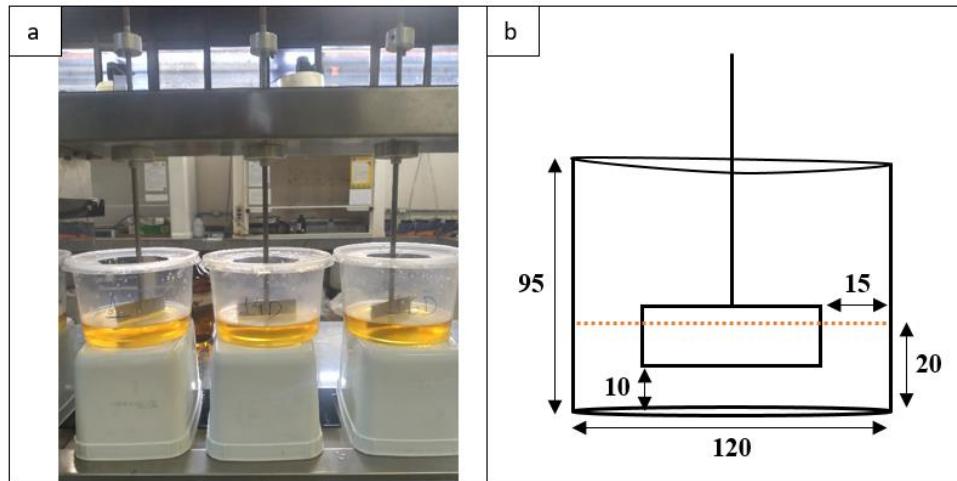


Fonte: adaptado de Di Bernardo *et al.* (2011).

Destaca-se que não foi possível utilizar os jarros padrões do *Jar Test*, visto que o volume utilizado nos experimentos não foi suficiente para fazer com que as paletas de agitação misturassem as amostras Figura 5-a. Além disso, não era possível aumentar o volume das amostras dos experimentos, uma vez que o reator de plasma utilizado não suporta um volume

superior. Nesse sentido, trabalhou-se com jarros adaptados, em que a distância da haste até o fundo do recipiente foi de aproximadamente 1 cm. As demais dimensões, em mm, do jarro utilizado estão representadas na Figura 5-b e podem ser utilizadas, em trabalhos futuros, para encontrar a correspondência entre as rotações por minuto (rpm) e do gradiente de velocidade.

**Figura 5:** Ensaio de coagulação-floculação das amostras pós-plasma. (a) Registro da operação realizada no *Jar Test*. (b) Dimensões do recipiente improvisado utilizado como jarro.



Fonte: Elaboração própria

O coagulante empregado foi o cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3$ ), cuja dose utilizada foi de 2 g (10 g/L). Para determinar a dose de coagulante, foi considerado as doses utilizadas por Pallier *et al.* (2010) (25, 75 e 150 mg/L para uma concentração de 100  $\mu\text{g/L}$  de arsênio), o volume inserido no *Jar Test* (200 mL) e a solubilidade máxima do  $\text{FeCl}_3$  em água (à 20 °C é de 92 g a cada 100 mL). Diante disso, primeiramente foi feita uma correspondência das concentrações de As(III) utilizadas por Pallier *et al.* (2010) para a concentração de 10 mg/L de  $\text{As}_2\text{O}_3$ , encontrando valores de 2,5; 7,5 e 15 g/L. Com isso, foi trabalhado com o valor médio entre 2,5 e 15 g/L (8,75 g/L o qual foi arredondado para 10 g/L). Salienta-se que para fins práticos, foi utilizada a mesma dose para todos os experimentos e que o pH das amostras pós-plasma não foi ajustado.

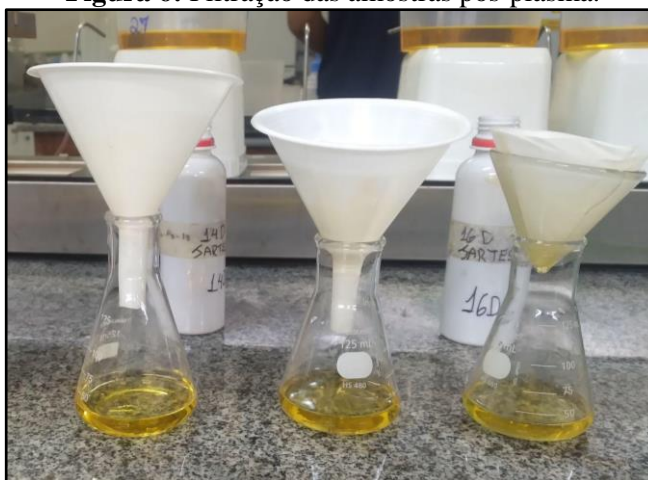
Também com base na metodologia de Pallier *et al.* (2010) foram definidos as rotações e tempos das etapas de coagulação e floculação. A mistura rápida teve 3 min de duração, cuja rotação foi de 230 rpm. Na mistura lenta a rotação foi ajustada para 50 rpm, cuja duração foi de 15 min e a etapa de sedimentação teve 30 min de duração. Após a sedimentação, as amostras foram filtradas.



### 4.3.2. Filtração

Após o ensaio de jarros, as amostras resultantes foram filtradas, com a finalidade de reter o As(V) precipitado. Foi retirado de cada jarro do *Jar Test*, após os 30 min de sedimentação, 30 mL de cada amostra e se realizou uma filtração simples, com uso de papel filtro qualitativo, de 80 g/m<sup>2</sup> de gramatura e 15 cm de diâmetro Figura 6.

**Figura 6:** Filtração das amostras pós-plasma.



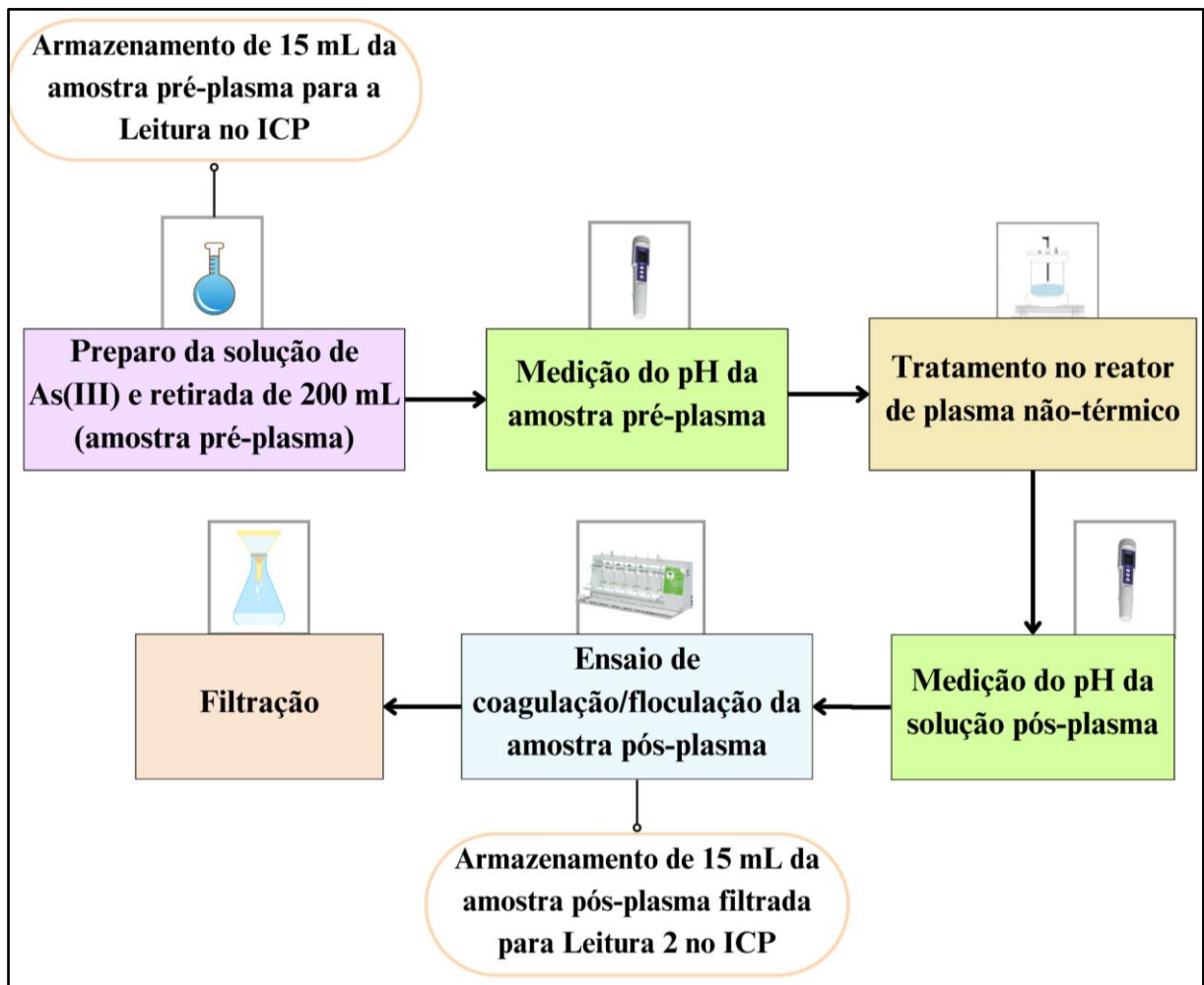
Fonte: Elaboração própria

Dado que o As(V) interage mais com o cloreto férrico, foi considerado que o filtrado foi a solução contendo remanescentes de As(III) não oxidado pelo PNT e não coagulado com FeCl<sub>3</sub> e que o retido no filtro foi o precipitado de As(V). A solução passante no filtro foi denominada de amostra pós-plasma filtrada. Adverte-se que parte do As(III) não oxidado no PNT pode ter interagido com o FeCl<sub>3</sub>, ou seja, ter sido coagulado. Então, além do As(V), no retido do filtro também poderia conter As(III).

As amostras pós-plasma filtradas foram armazenadas a 4°C no escuro, por um período de 1 (um) mês, para posterior análise da concentração de arsênio (detalhes no item 4.3.4).

Os procedimentos realizados nos experimentos, desde o preparo da solução de As(III) até a filtração das amostras, estão representados na Figura 7. Os experimentos foram realizados no Laboratório de Saneamento Ambiental e no Laboratório de Plasma da Escola de Minas (UFOP).

**Figura 7:** Fluxograma do procedimento analítico dos testes de oxidação de As(III) pelo PNT.



Fonte: Elaboração própria.

#### 4.3.3. Estimativa da concentração de As(III) que coagula com $\text{FeCl}_3$

Destaca-se que as amostras pós-plasma possivelmente continham o As(III) não oxidado e o As(V) formado. Ao submetê-la ao ensaio de coagulação e floculação, foi considerado que todo o As(V) formado no PNT foi removido da solução por filtração. Entretanto, parte do As(III) não oxidado no PNT também pode ter sido coagulado no ensaio de coagulação-floculação.

Nesse sentido, apesar da predominância de coagulação de As(V), certa quantidade de As(III) presente nas amostras pós-plasma também poderia ser coagulada. Dessa forma, a quantidade de As(III) que interage com o coagulante também foi estimada pelo ensaio de

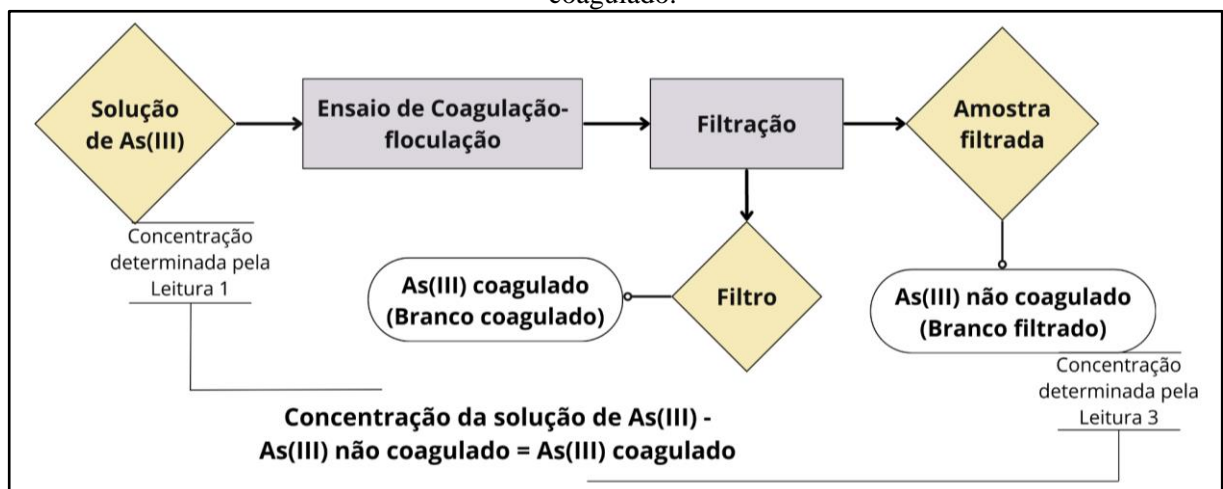
coagulação-floculação, com a finalidade de encontrar a quantidade de As(III) que coagula com o  $\text{FeCl}_3$ . Foi necessário realizar esta etapa, pois, para a análise da eficiência de oxidação de As(III) (detalhes no tópico 4.3.5), é necessário considerar todo o As(III) que não foi oxidado no PNT, incluindo o que foi coagulado.

Para determinar a concentração de As(III) que interage com o coagulante, foi realizado um único ensaio de coagulação-floculação, utilizado 200 mL da solução estoque de arsênio 10 mg/L (sem passar no PNT) e foram estabelecidos os mesmos procedimentos operacionais realizados nas amostras pós-plasma (tópico 4.3.1).

Após o ensaio de coagulação-floculação a amostra de As(III) foi filtrada, para reter o As(III) precipitado. Para isso, foi retirado 20 mL da amostra do *Jar Test*, a qual foi filtrada por filtração simples, com os mesmos procedimentos realizados para as amostras pós-plasma filtradas (tópico 4.3.2). Foi considerado que o retido no filtro foi o As(III) que foi coagulado no ensaio de coagulação-floculação e precipitado (denominado As(III) coagulado), e o passante no filtro foi o As(III) não coagulado (branco filtrado).

A amostra filtrada foi armazenada (por um período de um mês) para posterior análise da concentração de arsênio (detalhes no tópico 4.3.5). Os procedimentos realizados na estimativa da concentração do As(III) coagulado estão representados na Figura 8.

**Figura 8:** Fluxograma dos procedimentos realizados na estimativa da concentração do As(III) coagulado.



Fonte: Elaboração própria

#### 4.3.4. Determinação da concentração de arsênio das amostras

A fim de determinar o grau de oxidação de arsênio promovido pelo PNT, foi estimada a concentração de arsênio total das amostras líquidas, pelo método de espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP OES), cuja faixa de detecção é de 1 a 10 mg/L. O ICP utilizado não realiza a determinação por espécie de arsênio e, por este motivo, foi necessário realizar a remoção de As(V) das amostras pós-plasma (por meio do ensaio de coagulação-floculação), para que fosse considerado que o As total determinado pelo ICP fosse correspondente ao As(III).

O ICP OES foi utilizado no Laboratório de Hidrometalurgia da Escola de Minas (UFOP) e foi utilizado em quatro momentos, conforme indica a Tabela 4.

**Tabela 4:** Identificação das leituras das amostras no ICP.

<b>Leitura do ICP</b>	<b>Finalidade</b>	<b>Observação</b>
Leitura 1	Determinar a concentração das amostras pré-plasma	Foi realizada para três amostras da solução estoque de As(III). A hipótese estabelecida é que as amostras continham apenas As(III).
Leitura 2	Determinar a concentração das amostras pós-plasma filtradas	Foi realizada para todas amostras pós-plasma filtradas. A hipótese estabelecida é que as amostras continham apenas As(III), visto que o As(V) possivelmente foi removido no ensaio de coagulação-floculação.
Leitura 3	Determinar a concentração do branco filtrado	Foi realizada uma vez. A hipótese estabelecida é que a amostras continha apenas As(III).

Fonte: Elaboração própria.

Dessa forma, inicialmente, foi levado ao ICP três amostras pré-plasma (leitura 1), para determinar a concentração de arsênio total ( $A_{STOTAL} = As(III) + As(V)$ ) dos experimentos

(foram realizadas três leituras pois foram preparadas três soluções estoques). Salienta-se que, como a solução de arsênio utilizada é de  $\text{As}_2\text{O}_3$ , assumiu-se que havia 100% de  $\text{As(III)}$ . Logo, o  $\text{As}$  total mensurado na leitura 1 foi correspondente à concentração de  $\text{As(III)}$ .

As amostras pós-plasma filtradas foram levadas ao IPC (leitura 2), com o objetivo de determinar a concentração de  $\text{As(III)}$  que não foi oxidado pelo plasma. Com isso, nesta leitura foi considerado que o arsênio total presente na solução correspondia ao  $\text{As(III)}$  não oxidado pelo PNT e não coagulado com o cloreto férrico, uma vez que o  $\text{As(V)}$  formado no PNT foi removido da solução no ensaio de coagulação-floculação e na filtração. Sendo assim, admitiu-se que na amostra pós-plasma filtrada houvesse apenas  $\text{As(III)}$ , entretanto, adverte-se que pode ser que houvesse alguma quantidade de  $\text{As(V)}$  não coagulado.

Além disso, certa quantidade de  $\text{As(III)}$  pode ter coagulado com o  $\text{FeCl}_3$ , logo, por este motivo foi realizada a estimativa da concentração do branco filtrado (leitura 3). Nesse sentido, a leitura 3 foi correspondente à leitura do branco filtrado, a qual foi realizada para determinar a concentração de  $\text{As(III)}$  que não foi coagulado.

Com o resultado da leitura 3, portanto, foi possível estimar a quantidade de  $\text{As(III)}$  que interage com o  $\text{FeCl}_3$ , a qual foi determinada pela diferença entre (1) a concentração da solução estoque (referente a amostra antes do ensaio de coagulação, determinada pela Leitura 1) e (2) do branco filtrado (referente à amostra final, após o ensaio de coagulação floculação e filtração, determinada pela Leitura 3) (Eq. 7). O resultado dessa diferença foi considerado o padrão de interação de  $\text{As(III)}$  com o  $\text{FeCl}_3$  para todos os oito experimentos.

$$\text{As(III) coagulado} = [\text{amostra pré-plasma}] - [\text{branco filtrado}] \quad (7)$$

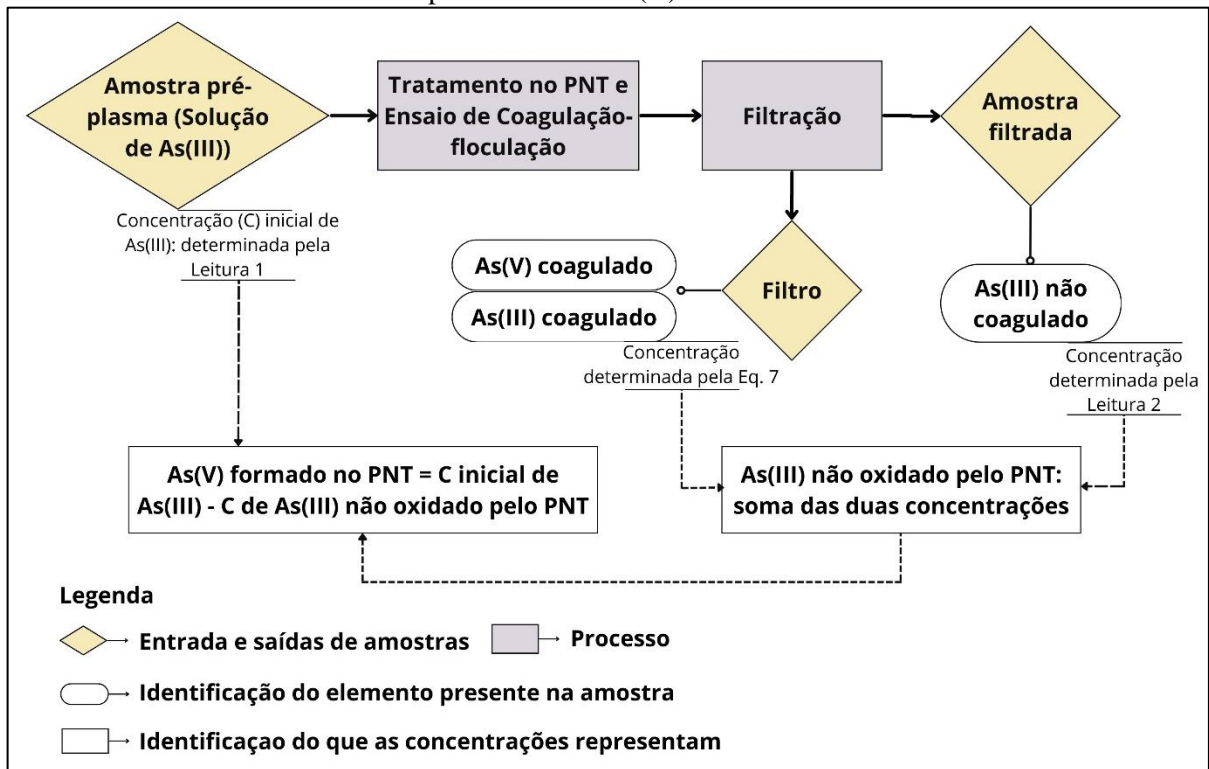
#### **4.2.5. Determinação da eficiência de oxidação de $\text{As(III)}$ promovida pelo PNT**

Terminados os procedimentos analíticos, foi analisada a transformação de  $\text{As(III)}$  a  $\text{As(V)}$  que o PNT promove. Primeiramente, foi necessário considerar, nas amostras pós-plasma filtrada, a quantidade de  $\text{As(III)}$  que coagulou com o  $\text{FeCl}_3$ , para que toda concentração de  $\text{As(III)}$  que não foi oxidada no PNT fosse contemplada na análise.

Dessa forma, foi somado à concentração das amostras pós-plasma filtradas a concentração de arsênio que coagulou com  $\text{FeCl}_3$  (resultado do cálculo da equação 7). A soma da concentração das amostras pós-plasma filtradas (contendo o  $\text{As(III)}$  não oxidado no PNT e não coagulado no ensaio de coagulação-floculação) e da concentração de  $\text{As(III)}$  coagulado é

correspondente ao As(III) não oxidado no PNT ( ). Posteriormente a essa etapa, determinou-se a eficiência de oxidação de As(III) a As(V), para cada experimento, por meio da proporção entre a concentração de As(III) da amostra pré-plasma e de As(III) da amostra pós-plasma filtrada (Eq. 8).

**Figura 9:** Fluxograma para compreensão do que corresponde a concentração de As(III) não oxidado pelo PNT e de As(V) formado no PNT.



Fonte: Elaboração própria.

$$\text{Oxidação de As(III)} = \frac{[\text{amostra pré-plasma}] - [\text{amostra pós-plasma filtrada}]}{[\text{amostra pós-plasma filtrada}]} \times 100 \quad (8)$$

Com os resultados da eficiência de oxidação de As(III), foram avaliados quais parâmetros operacionais aplicados no sistema de PNT promoveram melhor oxidação de arsênio, sendo os analisados: tempo de tratamento, vazão do gás e tensão.

A fim de verificar os efeitos que os parâmetros operacionais do sistema de PNT possuem na oxidação de As(III) foi conduzida uma análise estatística, utilizando o teste ANOVA,

realizada no *software* STATISTIC (versão 10.0). O teste ANOVA foi empregado nos resultados das concentrações das amostras pós-plasma filtradas (determinadas pela Leitura 2) e foi analisado e discutido sobre o valor-p. O teste foi conduzido com um nível de significância de 95%. Logo, foram considerados como significativos os resultados com valor-p inferiores a 0,5.

## **5. RESULTADOS E DISCUSSÕES**

### **5.1. Estado da Arte da aplicação do PNT no tratamento de águas contaminadas com arsênio**

Com o uso da palavra-chave “*Non thermal-plasma*” AND “*Arsenic*” foram encontrados quatro artigos e “*Glow discharge plasma*” AND “*Arsenic*” dois artigos Tabela 5.

**Tabela 5:** Artigos encontrados por palavra-chave no *ScienceDirect*

<b>Palavra-chave</b>	<b>Autores</b>	<b>Ano</b>	<b>Título</b>
“Non thermal-plasma” AND “Arsenic”	Munnaf, Jang e Choi	2023	<i>Green iron oxide (GIO) utilized for reductive removal of As(III) and methyl red (MR) with non-thermal plasma via synergistic catalytic study</i>
	Shaik e Choi	2023	<i>Neutral – Eradication of As (III) and Congo red (CR) with green iron oxide (GIO) loaded chitosan(C) - (C - GIO) beads by a non-thermal plasma jet via potential study</i>
	Seid-mohammadi <i>et al.</i>	2021	<i>Kinetic study of real landfill leachate treated by non-thermal plasma (NTP) and granular sequential batch reactors (GSBR)</i>
	Chandana e Subrahmanyam	2017	<i>Non-thermal discharge plasma promoted redox transformation of arsenic(III) and chromium(VI) in an aqueous medium</i>
“Glow discharge plasma” AND “Arsenic”	Jiang <i>et al.</i>	2015a	<i>A green approach towards simultaneous remediations of chromium(VI) and arsenic(III) in aqueous solution</i>
	Jiang, <i>et al.</i>	2015b	<i>Rapid oxidation and immobilization of arsenic by contact glow discharge plasma in acidic solution</i>

Fonte: Elaboração própria.



Chandana e Subrahmanyam (2017) e Jiang *et al.* (2015a) investigaram a aplicabilidade do PNT nas transformações redox individuais e simultâneas de As(III) e Cr(VI) em meio aquoso. Chandana e Subrahmanyam (2017) empregaram Ar como gás de arraste, variando a tensão entre 14, 16 e 18 kV, com potências correspondentes de 0,86, 0,97 e 1,29 W. A concentração inicial de As(III) - arsenito de sódio ( $\text{NaAsO}_2$ ) - foi de 2 mM e de Cr(VI) 1 mM e o pH variou de 2,0 a 7,0. Jiang *et al.* (2015a) também utilizaram Ar, variaram a tensão em 0,53; 0,55; 0,58 e 0,60 kV, aplicaram corrente de 120 mA e a concentração inicial de As(III) foi 1,0 mM, em pH inicial de 3,0.

No estudo conduzido por Seid-mohammadi *et al.* (2021), foi empregado o PNT, seguido por um reator de lote sequencial granular, para tratar o lixiviado proveniente do aterro sanitário da cidade de Hamadan, no Irã. Os autores buscaram reduzir a matéria orgânica e os metais potencialmente tóxicos presentes nos lixiviados, além de determinar modelos para a vazão de alimentação nos tratamentos. O PNT foi gerado a 15 kV e 50 Hz, com uma potência aparente de 450 VA e uma corrente de 1,45 A.

Jiang *et al.* (2015b), Munnaf *et al.* (2023) e Shaik e Choi (2023) aplicaram o PNT para a oxidação de As(III) e o removeram da solução com uso de um adsorvedor. Jiang *et al.* (2015b) estudaram a aplicabilidade do PNT para a oxidação de arsênio e simultânea remoção utilizando Fe(II). Os autores utilizaram  $\text{NaAsO}_2$ , tensão de 0,550 kV e corrente de 100 mA.

Munnaf *et al.* (2023) aplicaram o PNT para a oxidação do As(III), com simultânea remoção, utilizando nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , denominadas pelos autores de óxido de ferro verde (OFV). Os autores investigaram a porcentagem de remoção de As(III) em três cenários: utilizando apenas o PNT, apenas o OFV e a combinação do PNT com o OFV. Os experimentos envolveram a utilização de Ar como gás de arraste, corrente alternada, Gap de 1 cm e a tensão foi variada entre 2,5, 3,0 e 3,5 kV. A concentração inicial de As(III) foi ajustada para 1, 2 e 3 mg/L, em um pH inicial entre 6,5 e 7,0, enquanto a concentração de OFV variou entre 0,1 e 0,5 g/L.

De forma similar à Munnaf *et al.* (2023), Shaik e Choi (2023) conduziram a oxidação de As(III) e sua subsequente remoção da solução utilizando nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  modificadas com quitosana (OFV-Q). Os autores também aplicaram Ar como gás de arraste, corrente alternada, Gap de 1 cm e a tensão foi variada entre 2,5, 3,0 e 3,5 kV (equivalente a uma

frequência de 30 kHz). A concentração inicial de As(III) variou de 0,5, 1,0, 1,5, 2,0 a 3,0 mg/l, a um pH de 7,0, enquanto a concentração de OFV-Q variou entre 1,00 a 6,00 g/L.

A análise dos estudos levantados destaca a singularidade e caráter recente da abordagem deste trabalho, uma vez que ainda são poucos os autores que se dedicaram à temática da aplicabilidade da tecnologia de PNT no tratamento de arsênio. Esta constatação ressalta a existência de lacunas nos mecanismos do tratamento, o que gera diversos desafios e questionamentos a serem superados. Assim, há uma clara necessidade de investigação mais aprofundada e de desenvolvimento de pesquisas adicionais para explorar plenamente o potencial dessa tecnologia na remoção eficiente de arsênio em ambientes contaminados.

### **5.1.1. Espécies reativas envolvidas na oxidação de As(III)**

Nos estudos de Chandana e Subrahmanyam (2017) e Jiang *et al.* (2015a) é pontuado sobre as espécies reativas envolvidas na conversão do arsênio. Segundo os autores, o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> formado no PNT não é capaz de oxidar diretamente o As(III), em meio ácido. Para comprovar essa observação, Chandana e Subrahmanyam (2017) realizaram um experimento controle. Foi adicionado 71 ppm de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na solução de As(III), a qual não foi submetida ao tratamento no PNT. Com isso, não houve a transformação de As(III) para As(V).

De acordo com Jiang *et al.* (2015a), o radical OH é a principal espécie reativa responsável por oxidar o As(III). Para confirmar tal observação, os autores adicionaram etanol ao tratamento no PNT. O etanol é um agente típico de captura do radical OH e foi utilizado para neutralizar essa espécie reativa. Com isso, os autores obtiveram uma redução da formação de As(V), indicando que o etanol estava competindo com o As(III) pelos radicais OH.

Apesar do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> não promover a oxidação de As(III), a espécie reativa pode ser desassociada e formar os radicais hidroxila (OH). Além disso, de acordo com Jiang *et al.* (2015a), os radicais hidroxilas são amplamente distribuídos no PNT, mas possuem vida útil curta e podem ser utilizados, juntamente com os íons H<sup>+</sup>, para formar H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Em função disso, no estudo de Chandana e Subrahmanyam (2017) e Jiang *et al.* (2015a) a formação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aumentou em função do tempo de tratamento. Além do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, as espécies reativas de nitrogênio

também podem gerar as hidroxilas e oxigênio e, assim, contribuir para a oxidação de As(III) (MUNNAF *et al.*, 2023).

### **5.1.2. Efeito da tensão aplicada na eficiência de oxidação de As(III)**

O efeito da tensão aplicada no PNT na oxidação de arsênio também foi estudado por Chandana e Subrahmanyam (2017) e Jiang *et al.* (2015a). Segundo os autores, uma maior tensão aplicada no PNT leva a uma maior oxidação de As(III) a As(V). Isso ocorre pois, de modo geral, uma entrada de energia mais alta pode induzir uma maior produção de espécies ativas e, portanto, resultar em uma oxidação mais rápida de As(III) (JIANG *et al.*, 2015a). Dessa forma, Jiang *et al.* (2015a) obtiveram maiores produções de espécies reativas sob a tensão de 0,60 kV e produções menores sob as tensões de 0,53; 0,55 e 0,58 kV e conseqüentemente melhor eficiência de formação de As(V) com a maior tensão aplicada. Além disso, Jiang *et al.* (2015b) encontraram maiores radicais hidroxilas em tempos de tratamento e da entrada de energia mais elevada.

Chandana e Subrahmanyam (2017) alcançaram conversões de As(III) de 98%, 92% e 84% para as tensões de 18, 16 e 14 kV, respectivamente, em um tempo de tratamento de 40 min e uma concentração inicial de 0,5 mM de As. Jiang *et al.* (2015b) também obtiveram maior eficiência de oxidação de As(III) ao aumentar a tensão aplicada, em 24 min de tratamento. Para 0,5; 0,53; 0,55 e 0,58 kV foram alcançadas eficiências de 75%, 87%, 94% e 96%, respectivamente.

De modo similar, Munnaf *et al.* (2023) e Shaik e Choi (2023) também encontraram melhores resultados ao aumentar a tensão aplicada. Ao utilizar 0,3 g/L de OFV e 1 mg/L de As, Munnaf *et al.* (2023) obtiveram eficiência de remoção de As(III) de 75%, 88% e 100% para 2,5; 3,0 e 3,5 kV, respectivamente, em 30 min de tratamento e com a concentração inicial de As(III) de 1 mg/L. Utilizando as mesmas variações de tensão e concentração inicial de As(III) e 4 g/L de OFV-Q, Shaik e Choi (2023) obtiveram percentuais de remoção de As(III) de 89,05%, 94,12% e 100%.

Dessa forma, Shaik e Choi (2023) alcançaram melhores resultados de remoção de As(III) em comparação com Munnaf *et al.* (2023). Dado que ambos estudos utilizaram 1 mg/L de As(III), 2,5; 3,0 e 3,5 kV de tensão e 30 min de tratamento, a divergência nos percentuais encontrados pode estar relacionado ao tipo e à maior quantidade de adsorvente utilizada por Shaik e Choi (2023), uma vez que os demais parâmetros utilizados foram os mesmos.

Observa-se, portanto, que uma maior tensão aplicada ao PNT leva a uma maior produção de espécies reativas e isso induz uma maior oxidação de As(III), que pode ser ainda mais aprimorada com maiores tempos de tratamento.

### **5.1.3. Efeito do tempo de tratamento na eficiência de oxidação de As(III)**

Munnaf *et al.* (2023) pontuam que, maiores espécies reativas são geradas em maiores tempos de tratamento. Com isso, de maneira geral, à medida que o tempo de tratamento aumenta, a concentração de As(III) diminui diante da oxidação desse elemento, por meio da interação com as espécies reativas.

Dessa forma, o maior tempo de tratamento no PNT pode induzir a uma maior formação de espécies reativas e, conseqüentemente, promover uma maior eficiência de tratamento. Jiang *et al.* (2015b) obtiveram maiores radicais hidroxilas em tempos de tratamento e entrada de energia mais elevados. Diante disso, os autores alcançaram maior formação de As(V), ao aplicar maiores tempos de tratamento.

Jiang *et al.* (2015a) alcançaram eficiências de formação de As(V) de, aproximadamente, 20, 50, 80 e 90% em tempos de tratamento de 3, 6, 9 e 12 min, respectivamente, ao aplicar tensão de 0,6 kV e concentração inicial de As(III) 1 mM.

No estudo de Chandana e Subrahmanyam (2017), o tratamento a 18 kV e com 0,5 mM de As(III), obteve eficiência de oxidação de As(III) de, aproximadamente, 60%, em 10 min de tratamento; aproximadamente 80% em 20 min de tratamento e cerca de 98% em 40 min. Em 14 kV as eficiências caíram para 30% em 10 min, 50% em 20 min, e cerca de 75% em 40 min.

### **5.1.4. Efeito da concentração inicial na eficiência de oxidação de As(III)**

Chandana e Subrahmanyam (2017) e Jiang *et al.* (2015b) demonstraram o efeito da concentração inicial de As(III) na transformação a As(V) no PNT. Chandana e Subrahmanyam (2017) aplicaram uma tensão de 18 kV durante 40 min, enquanto Jiang *et al.* (2015b) utilizaram uma tensão de 0,55 kV durante 24 min. Como resultado, Chandana e Subrahmanyam (2017) alcançaram eficiências de oxidação de 98, 90 e 82% para concentrações iniciais de 0,5, 1 e 2 mM, respectivamente. Por outro lado, Jiang *et al.* (2015b) obtiveram eficiências de oxidação de aproximadamente 100, 94, 93 e 87%, para concentrações iniciais de 50, 100, 200 e 300  $\mu$ M, respectivamente.

Dessa forma, Chandana e Subrahmanyam (2017) e Jiang *et al.* (2015b) obtiveram maiores eficiências de oxidação de As(III) ao aplicar menores concentrações de arsênio. Além disso, nota-se que apesar das divergências nas tensões aplicadas, tempo de tratamento e concentração inicial, ambos autores atingiram eficiências acima de 80%.

Ao variar a concentração de As(III) entre 1, 2 e 3 mg/L, Munnaf *et al.* (2023) e Shaik e Choi (2023) também alcançaram melhores resultados em concentrações mais baixas. Utilizando uma concentração constante de 0,3 g/L de OFV e uma tensão de 3,5 kV, a porcentagem de remoção de As(III) diminuiu à medida que a concentração inicial aumentou. As eficiências de remoção no estudo de Munnaf *et al.* (2023) foram de 100%, 69% e 20% para concentrações iniciais de As(III) de 1, 2 e 3 mg/L, respectivamente, ao longo de 30 min de tratamento.

Shaik e Choi (2023) também mantiveram a tensão fixa em 3,5 kV e utilizaram 4,0 g/L de OFV-Q. Com isso os autores obtiveram remoções de As(III) de 100%, 86,96% e 75,35% para concentrações iniciais de 1, 2 e 3 mg/l ao longo de 30 min de exposição ao plasma. Os autores destacam que concentrações mais elevadas resultam em uma menor eficiência de remoção, atribuída à área de superfície insuficiente no adsorvente. Contudo, a maior eficácia de remoção de As(III) em concentrações mais baixas pode também ser atribuída ao ponto mencionado por Chandana e Subrahmanyam (2017), indicando que em concentrações mais baixas, as espécies reativas formadas no PNT são suficientes para oxidar o As(III) a As(V).

Além disso, ao empregar a concentração inicial de 3 mg/L de As(III), a porcentagem de remoção desse elemento, no estudo de Munnaf *et al.* (2023), permaneceu relativamente constante ao longo do tempo. Por outro lado, para as demais concentrações iniciais (1 e 2 mg/L), observou-se uma maior porcentagem de remoção com um aumento no tempo de tratamento.

#### **5.1.5. Imobilização de As(V) com ferro**

Jiang *et al.* (2015b) adicionaram Fe(II) no tratamento no PNT para imobilizar o As(V) formado. O Fe(II) inserido ao tratamento no PNT (sistema PNT-Fenton) promove a coprecipitação de As(V), com íons Fe(III), ou a adsorção nos hidróxidos férricos, por meio das reações de hidrólise de íons Fe(III) aquosos (JIANG *et al.*, 2015b). O Fe(II) além de funcionar como agente coagulante, contribui para a produção de OH, diante da reação de fenton (CHANDANA e SUBRAHMANYAM, 2017).

A produção de OH ocorre por meio da reação de Fe(II) com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, que resulta na formação de Fe(III), acompanhada pela formação adicional de íons OH (Eq. 9). Nesse sentido,

as espécies reativas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> amplamente presentes no sistema de PNT favorecem a reação de Fenton (JIANG *et al.*, 2015b). Por conseguinte, Jiang *et al.* (2015b) obtiveram uma quantidade significativamente maior de radicais OH produzidos no sistema PNT-Fenton em comparação com os sistemas isolados de PNT ou Fenton.

Na presença de radiação ultravioleta, a produção de radicais hidroxilas é amplificada, por meio da reação foto-fenton, em que o UV-visível estabelece um ciclo catalítico por meio da fotorredução de íons férricos para íons ferrosos (Eq. 10) (MARINHO *et al.*, 2019).



Na presença de 500 µM de Fe(II) em uma solução 100 µM de As(III), Jiang *et al.*, (2015b) obtiveram eficiência final de imobilização de As(V) aquoso de 98%, após 10 min de tratamento. Na fração sólida, todo arsênio se encontrava como As(V). Dessa forma, os autores consideraram que o sistema PNT-Fenton é uma estratégia eficiente para oxidação e imobilização simultânea de arsênio, que superam outras tecnologias de POA para a oxidação de As(III).

Chandanna e (2017) também alcançaram maiores remoção de As(V) no sistema PNT-Fenton do que na reação isolada Fenton. Sendo assim, a eficiência de imobilização no processo clássico de Fenton mostrou-se inferior quando contrastada com o sistema PNT-Fenton. Após 10 min de tratamento, foram alcançadas concentrações de aproximadamente 0,2 mM de As(V) e 0,5 mM para os sistemas PNT-Fenton e Fenton isolado, respectivamente, para uma concentração inicial 2 mM de As(III).

Munnaf *et al.* (2023) e Shaik e Choi (2023) também obtiveram resultados diferentes ao empregar um tratamento de remoção de arsênio combinando o PNT e nanopartículas de ferro e a aplicação exclusiva das nanopartículas de ferro. Em suma, os autores obtiveram melhores eficiências de remoção de arsênio ao combinar o PNT e o adsorvente, em comparação com a utilização exclusiva do adsorvente na solução.

Ao empregar o plasma em conjunto com o adsorvente, Munnaf *et al.* (2023) obtiveram 100% de remoção de As(III), que reduziu para 70% ao utilizar apenas o OFV. Nesse sentido, observou-se uma melhoria de 30% na eficiência de remoção de As(III) com a incorporação do PNT. Shaik e Choi (2023) alcançaram 100% de remoção de As(III) utilizando o PNT e Q-OFV e 64,01% aplicando apenas o Q-OFV.

Além disso, ao utilizar o PNT com o OFV, no estudo de Munnaf *et al.* (2023), foram necessários 30 min de tratamento para reduzir a concentração inicial de As(III) de 1 mg/L para 0,01 mg/L, atendendo aos limites recomendados pela OMS estando de acordo com os limites recomendados pela OMS (com 3,5 kV e dose de OFV de 3 g/L). Em contrapartida, ao utilizar apenas o OFV, o tempo necessário para atender o limite recomendado pela OMS foi de 50 min.

#### **5.1.6. Tratamento de arsênio em lixiviados de aterro sanitário**

Mohammadi *et al.* (2021) realizaram experimentos com diferentes diluições do lixiviado no PNT. Quando 20% do lixiviado estava presente na amostra, a concentração de arsênio foi de 8,3 ppm. Nas operações com 50% e 100% do lixiviado, a concentração de arsênio foi de 19 ppm e 39 ppm, respectivamente. Em todos os casos, foi alcançada uma remoção de 100% de arsênio.

Nota-se, portanto, que o estudo revela a capacidade de tratar o arsênio com diversos outros metais e semi-metais, como alumínio, bário, cromo, cobre, ferro, zinco, manganês, entre outros. Apesar da eficiência notável na remoção de arsênio, os autores não exploram detalhadamente os mecanismos subjacentes a essa remoção. Foi destacado apenas sobre o efeito do pH, indicando que em pH elevado, os metais têm propensão a precipitar na forma de hidróxido, sugerindo que a elevada eficiência de remoção dos metais está, provavelmente, relacionada ao pH inicial alcalino.

Além do arsênio, o PNT mostrou-se mais eficiente na remoção de antimônio, selênio, cobalto, ferro, estrôncio e prata, enquanto apresentou menor eficácia na remoção de níquel, zinco, alumínio e manganês. Os autores sugerem que a baixa eficiência para alguns metais pode estar relacionada à formação de produtos metálicos intermediários, o que não foi o caso do arsênio.

### 5.1.7. Tratamento simultâneo de As(III) e Cr(VI)

Os estudos de Chandana e Subrahmanyam (2017) e Jiang *et al.* (2015a) abordam a transformação redox simultânea de As(III) e Cr(VI). Ambos estudos encontraram melhores eficiências no tratamento simultâneo dos compostos em comparação com os poluentes isolados. De acordo com os autores, durante as reações redox, o As(III) captura OH e é oxidado a As(V), processo que libera íons H<sup>+</sup>. O Cr(VI) por sua vez, utiliza o H<sup>+</sup> para sua redução e impede a recombinação do radical com o OH. Com isso, a conversão de As(III) é mais significativa, bem como a de Cr(VI).

Chandana e Subrahmanyam (2017) encontraram conversão de 82% de As(III), que aumentou para 93% na presença de Cr(VI) e este apresentou conversão de 84%, que aumentou para 91% na presença de As(III) (em 50 min de tratamento, a 18 kV e com 1 mM de Cr(VI) e 2 mM de As(III)). Jiang *et al.* (2015a), em 18 min de tratamento a 0,58 kV, obtiveram, aproximadamente, 98% de eficiência de transformação de As(V) quando o Cr(VI) estava presente. A eficiência diminuiu para 56% quando o As(III) foi tratado sem o Cr(VI).

Dessa forma, nota-se que Jiang *et al.* (2015a) obtiveram maior transformação a As(V) do que Chandana e Subrahmanyam (2017) em um menor tempo de exposição ao PNT e tensão aplicada. A maior conversão de As(III) alcançada por Jiang *et al.* (2015a) pode ser atribuída às menores concentrações iniciais empregadas, sendo 1 mM de As(III) e 0,6 mM de Cr(VI), em comparação com as concentrações de 2 mM de As(III) e 1 mM de Cr(VI) utilizadas por Chandana e Subrahmanyam (2017). Outros fatores, como a tensão aplicada, o volume de tratamento, além do pH inicial, podem ter influenciado nessa diferenciação nos resultados.

## 5.2. Efeitos do PNT sob o pH inicial das amostras pré-plasma

### 5.2.1. pH das amostras pré-plasma e pós-plasma

Os valores de pH das amostras pós-plasma apresentaram variações entre 4,62 e 6,95 (

Tabela 6). Em todos os experimentos, houve uma redução do pH, sendo que do experimento 1 ao 6 houve uma menor redução, em comparação com o 7 e 8. O experimento 8, que envolveu maiores níveis de tensão, tempo e vazão de gás, teve a maior diminuição. Neste experimento, o pH das amostras pré-plasma foi de 7,12, enquanto o pH das amostras pós-



plasma foi de 4,62, representando uma redução de aproximadamente 35%. Por outro lado, o experimento 2 teve a menor redução de pH, em que as amostras pré-plasma apresentaram pH de 7,15 e as amostras pós-plasma pH de 6,95, representando uma redução de 2,80%.

**Tabela 6:** Variação do pH das amostras pré-plasma e pós-plasma

<b>Experimento</b>	<b>Tensão (kV)</b>	<b>Tempo (min)</b>	<b>Gás (L/min)</b>	<b>pH inicial</b>	<b>pH final</b>	<b>Variação do pH<sup>(1)</sup></b>	<b>Variação do pH<sup>(2)</sup> (%)</b>
1	8,5	5	1	7,12	6,69	0,43	- 6,04%
2	8,5	5	3	7,15	6,95	0,20	- 2,80%
3	8,5	20	1	7,15	6,54	0,61	- 8,53%
4	8,5	20	3	7,15	6,50	0,65	- 9,09%
5	17	5	1	7,09	6,63	0,46	- 6,49%
6	17	5	3	7,02	6,61	0,41	- 5,84%
7	17	20	1	7,09	5,41	1,68	- 23,70%
8	17	20	3	7,12	4,62	2,50	- 35,11%

(1) Variação do pH = pH inicial (amostra pré-plasma) - pH final (amostra pós-plasma)

(2) Variação do pH (%): percentual de redução do pH final com relação ao inicial.

Fonte: elaboração própria.

Ao comparar os experimentos de mesma tensão e vazão de gás, mas com tempos diferentes, nota-se que a redução de pH foi maior nos tratamentos de 20 min, em comparação com 5 min. Isso pode ser observado nos experimentos 6 e 8, os quais foram submetidos a tensão de 17 kV e vazão de gás de 3 L/min. O experimento 8, tratado por 20 min, apresentou uma maior redução de pH, em comparação com o experimento 6, tratado por 5 min. A mesma relação ocorreu com os experimentos 1 e 3; 2 e 4 e 5 e 7.

Dessa forma, ao aumentar o tempo de tratamento, a redução do pH foi mais elevada. Este resultado está em comum acordo ao encontrado por Chandana e Subrahmanyam (2017), em que os autores encontraram uma relação inversamente proporcional entre o pH e o tempo de tratamento, em que à medida que o tempo aumentou, o pH diminuiu. No estudo destes autores, o pH inicial de 7,0 diminuiu para 3,2, com 10 min de exposição ao PNT e a variação não foi elevada quando o tempo de tratamento aumentou de 20 a 50 min.

Ao comparar experimentos de mesma vazão de gás e tempo, mas tensão diferente, nota-se que a redução do pH foi maior nos tratamentos de tensão mais elevada. Isso foi o caso do experimento 1 e 5; 2 e 6; 3 e 7 e 4 e 8. Por exemplo, os experimentos 1 e 5 foram tratados com 8,5 e 17 kV, respectivamente, e em ambos foram submetidos a uma vazão de gás de 1 L/min, por 5 min. Com isso, o experimento 1 apresentou menor redução de pH, em comparação com o experimento 5, uma vez que foi submetido a uma menor tensão. Essa diferença foi mais evidente no experimento 4 e 8, em que o 8 apresentou redução de pH de 35,11%, enquanto o 4 de 9,09%.

Os experimentos de tensões mais elevadas podem ter gerado uma maior redução do pH em função da maior quantidade de espécies reativas formadas no meio plasmático, uma vez que, de modo geral, uma maior tensão aplicada ao plasma pode induzir uma maior produção de espécies ativas (JIANG *et al.*, 2015a) e estas surtem efeito no pH do meio. De forma similar, a maior redução de pH em um maior tempo de tratamento pode estar relacionado a maior produção de espécies reativas ou aos produtos de oxidação do As(III), que podem ter influenciado o pH do meio.

A diminuição do pH no tratamento do PNT com Ar como gás de arraste está associada à produção de íons de hidrogênio (CHANDANA e SUBRAHMANYAM, 2017), ocasionada pela dissociação da molécula de água (Eq. 4), que contribuem para a acidificação do meio. Em complemento, a transformação de As(III) em As(V) é acompanhada pela produção de próton ( $H^+$ ) e isto leva ao decréscimo do pH (JIANG *et al.*, 2015a). Nesse processo de oxidação, inicialmente, o As(III) é convertido ao intermediário As(IV) instável, que pode ser pela ação das hidroxilas (Eq. 11) ou do oxigênio (Eq. 12) (MENDES, 2007). Posteriormente, o As(IV) é transformado em As (V) iônico, pelo  $O_2$  dissolvido (JIANG *et al.*, 2015b) (Eq. 13) (MENDES, 2007).

Dessa forma, é possível que o pH das amostras pós-plasma tenha diminuído devido à presença de espécies reativas ácidas geradas no meio. Além disso, os íons  $H^+$  formados sob a influência do  $Ar^*$  ou da oxidação de As(III), podem ter levado ao decréscimo do pH. Outra possibilidade é o uso das hidroxilas na oxidação de As(III), o que reduz sua disponibilidade no meio plasmático e impede a alcalinização do pH.



Chandana e Subrahmanyam (2017) Jiang *et al.*, (2015b) e Jiang *et al.*, (2015a) demonstraram também que o pH possui efeito na oxidação de arsênio, uma vez que a transformação redox de íons metálicos é influenciada pelo pH do meio. No estudo de Jiang *et al.*, (2015b) a formação de As(V) foi reduzida de 93% para 72% quando o pH foi de 3,0 para 2,0, em um tempo de tratamento de 24 min.

Os autores comentam que quando o pH inicial do meio é muito ácido, a oxidação de As(III) é reduzida, visto que são formadas concentrações elevadas de prótons na solução. Neste estudo foram obtidas melhores oxidações de As(III) em pH 6,0, em comparação com o pH inicial igual a 2,5; 3,0; 4,0 e 5,0. O tratamento de As(III) no PNT realizado por Chandana e Subrahmanyam (2017), obteve máxima transformação a As(V) em valor de pH 7,0. Jiang *et al.* (2015a), com 18 min de tratamento, em pH inicial 7,0, obtiveram eficiência de oxidação de As(III) de, aproximadamente, 60%, aumentando para 77% em pH inicial 10,5.

Em adição, Jiang *et al.* (2015a) comentam que o pH também surte efeito no potencial do eletrodo padrão ( $E^0$ ) e conseqüentemente a eficiência de oxidação. Quando o pH aumenta, o  $E^0$  da reação As(IV)/As(III) diminui, resultando em uma maior diferença entre os  $E^0$  da reação do  $\cdot\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$  e As(IV)/As(III). Essa maior diferença favorece a oxidação do As(III).

O pH, portanto, é uma importante variável que pode influenciar as reações redox do meio. Sendo assim, o seu controle durante o tratamento no PNT é essencial. O pH influencia a formação de íons no meio aquoso, o que reflete na capacidade do sistema plasmático em produzir espécies reativas na água. Conseqüentemente, as espécies reativas formadas podem influenciar no pH do meio (CUBAS *et al.*, 2019). Dessa forma, as diminuições do pH inicial encontradas nos experimentos realizados podem estar associadas às espécies reativas formadas no meio, especialmente as que provocam acidez, uma vez que em todos experimentos ocorreu

uma diminuição do pH. Para comprovar tal afirmativa, a quantificação das espécies reativas formadas no meio plasmático é necessária.

### 5.2.2. Análise estatística

O resultado do teste ANOVA, empregado com o objetivo de avaliar a influência dos parâmetros operacionais nos valores de pH, está apresentado na Tabela 7.

**Tabela 7:** Teste ANOVA para o efeito dos parâmetros operacionais no pH das amostras pós-plasma

Variáveis	SS	df	MS	F	Valor-p
<b>Vazão de gás</b>	0,043512	1	0,043512	1,57583	0,428235
<b>Tensão</b>	1,453512	1	1,453512	52,63966	0,087196
<b>Tempo</b>	1,814513	1	1,814513	65,71344	0,078138
<b>Gás por tensão</b>	0,132612	1	0,132612	4,80263	0,27253
<b>Gás por tempo</b>	0,143113	1	0,143113	5,18289	0,263484
<b>Tensão por tempo</b>	0,851512	1	0,851512	30,83794	0,113425
<b>Erro</b>	0,027613	1	0,027613	-	-

SS: Soma dos Quadrados; df: Graus de Liberdade; MS: Média dos Quadrados; F: Estatística F; Valor-p: Valor associado ao teste F.

Fonte: Elaboração própria.

Ao analisar o efeito da tensão e do tempo na alteração do pH das amostras pós-plasma, nota-se que ambos possuem efeito estatisticamente significativo, em que o valor-p resultou em 0,087196 e 0,0781, respectivamente. Esse resultado está de acordo com o discutido no tópico 5.2.1, uma vez que foi encontrada uma relação entre a tensão e o tempo com a variação do pH das amostras. Em suma, os experimentos tratados por um tempo superior apresentaram maior variação do pH, da mesma forma que os experimentos submetidos a uma tensão mais elevada.

O resultado estatisticamente significativo no efeito do tempo de tratamento no valor de pH pode ser atribuído ao fato de que o tempo de exposição ao plasma tem o potencial de influenciar a produção de espécies reativas. Essas espécies reativas, por sua vez, têm a

capacidade de provocar alterações no pH do meio. Diante disso, ao variar o tempo de tratamento, entre 5 e 20 min, foram obtidas diferenças significativas no resultado do pH. De forma similar, o resultado significativo do efeito da tensão no valor de pH pode estar associado às espécies reativas formadas no PNT. A tensão pode modificar a quantidade de espécies reativas geradas no processo e, estas, por sua vez, podem afetar o pH.

Ao analisar a interação da tensão com o tempo, nota-se que o valor-p (0,113425) está próximo à 0,1, tendendo a significância. Entretanto, os parâmetros em conjunto não são estatisticamente significativos, pois o valor-p (0,113425) é superior a 0,1. Apesar disso, conforme visto pela literatura, a tensão e o tempo são parâmetros chaves que influenciam o tratamento no PNT.

A vazão de gás não teve efeito estatisticamente significativo no pH. Isso pode estar relacionado ao fato de que outros parâmetros, como o tempo de exposição e a tensão aplicada, podem ter uma influência mais significativa no processo de tratamento no plasma. Portanto, a vazão do gás é um parâmetro que não influencia significativamente as alterações de pH, podendo ser possível utilizar vazões menores de gás, com resultados semelhantes, de forma a proporcionar um ganho econômico no sistema de tratamento.

Ao analisar o efeito da interação da vazão de gás e da tensão, nota-se que o valor p (0,263484) tende a significância, porém não é estatisticamente significativo, pois é superior a 0,1. O mesmo vale para interação entre a vazão de gás e do tempo, cujo valor p foi de 0,263484.

Os resultados da análise da ANOVA encontrados podem estar relacionados a pouca variação do pH entre as amostras pós-plasma. Notavelmente, apenas nos experimentos 7 e 8 foram registrados valores de pH inferiores a 6,0, enquanto os demais experimentos apresentaram valores na faixa de 6,50 a 6,65, que são próximos ao pH inicial de 7,0.

### **5.3. Efeito da tensão, tempo e vazão de gás do sistema de PNT na oxidação de As(III)**

#### **5.3.1. Estimativa da concentração de As(III) que coagula com FeCl<sub>3</sub>**

A concentração do branco filtrado foi de 8,31 mg/L (determinada pela Leitura 3) e a concentração da solução inicial de As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (antes do ensaio de coagulação-floculação do branco filtrado), foi de 9,62 mg/L (determinada pela Leitura 1). Dessa forma, pela Eq. 7, o As(III) coagulado foi de 1,31 mg/L. Logo, foi constatado que 13,6% de As(III) interagem com FeCl<sub>3</sub>.

Nos oito experimentos realizados, portanto, foi considerado que 13,6% do As(III) não oxidado pelo PNT coagulou com o FeCl<sub>3</sub>. Então, foi somado 1,31 mg/L nos resultados da concentração das amostras pós-plasma filtrada, para que fosse considerada toda a concentração de As(III) das amostras pós-plasma (procedimento demonstrado na ).

### **5.3.2. Eficiência de oxidação de As(III)**

As concentrações das amostras pré-plasma e das amostras pós-plasma filtradas dos oito experimentos realizados estão apresentados na Tabela 8. As concentrações das amostras pré-plasma tiveram variação de 9,48 a 9,63 mg/L, estando todas próximas à concentração de 10 mg/L estabelecida metodologicamente. As amostras pós-plasma filtradas tiveram variações de 8,77 mg/L a 9,34 mg/L.

Neste sentido, foi obtida redução na concentração das amostras pré-plasma em todos os experimentos. Isso é um indício de que a concentração inicial de As(III) foi reduzida sob a influência do PNT, sugerindo possivelmente a oxidação de As(III) para As(V). O experimento 1 destacou-se, ao apresentar o melhor desempenho, obtendo uma eficiência de oxidação de As(III) de 8,91%, enquanto o experimento 5 registrou a menor eficiência, atingindo 1,76%.

Entretanto, os experimentos não alcançaram o desempenho esperado, uma vez que a possível eficiência de oxidação de As(III) em todos os testes foi menor do que 10%. Isso é um indício de que as amostras pós-plasma continham mais As(III) (em média 95%) do que As(V) (em média 5%). Além disso, esperava-se que em maiores tempos de tratamento e tensões aplicadas resultassem em uma melhor eficiência de oxidação do As(III), o que não ocorreu. Ademais, a carência da análise por meio da especiação de arsênio não permitiu a obtenção de resultados seguros de oxidação.

**Tabela 8:** Eficiência de oxidação de As(III) dos oito experimentos realizados no PNT.

Experimento	Tensão (kV)	Tempo (min)	Gás (L/min)	Ci <sup>(1)</sup> (mg/L)	Cf <sup>(2)</sup> (mg/L)	Concentração de As(V) <sup>(3)</sup> (mg/L)	Eficiência de oxidação de As(III) <sup>(4)</sup> (%)
1	8,5	5	1	9,63	8,77	0,86	8,91%
2	8,5	5	3	9,63	9,34	0,29	3,04%
3	8,5	20	1	9,63	9,16	0,47	4,84%
4	8,5	20	3	9,63	9,11	0,52	5,38%
5	17	5	1	9,48	9,32	0,17	1,76%
6	17	5	3	9,34	9,03	0,31	3,36%
7	17	20	1	9,48	8,84	0,65	6,84%
8	17	20	3	9,63	9,26	0,37	3,82%

(1) Ci: Concentração das amostras pré-plasma.

(2) Cf: Concentração das amostras pós-plasma filtradas.

(3) Concentração de As(V) (mg/L) = Ci – Cf.

(4) Oxidação de As(III) (%): Percentual de redução do valor da concentração inicial com relação a inicial.

Fonte: Elaboração própria

O experimento 8 envolveu os maiores níveis de tensão, vazão de gás e tempo de tratamento. Contudo, não obteve a maior eficiência de oxidação de As(III), entre os oito experimentos realizados. A eficiência de oxidação de As(III) do experimento 8 foi de 3,82%, cerca de três vezes inferior à do experimento 1. O experimento 1 foi tratado a menores níveis de tensão (8,5 kV), tempo (5 min) e vazão de gás (1 L/min).

A baixa eficiência encontrada no experimento 8 pode estar associada ao pH do meio. Este experimento foi o que obteve a maior redução de pH (Tabela 6). Nesse contexto, possivelmente havia no meio uma maior quantidade de H<sup>+</sup> e isso pode ter desfavorecido a formação de As(III). Em suma, pode ter ocorrido, primeiramente, formação de As(V), sob influência do PNT, porém, a espécie pode ter combinado com o H<sup>+</sup> e ter sido reduzida ao As(III).

Os experimentos 1 e 5 foram submetidos à mesma vazão de gás e tempo, divergindo apenas na tensão aplicada. No experimento 1, observou-se uma possível formação de As(V) no PNT de 0,86 mg/L, enquanto no experimento 5 essa concentração foi de 0,17 mg/L. Era

esperado melhor desempenho no experimento 5, devido à maior tensão aplicada (17 kV). Entretanto, além da eficiência de oxidação do experimento 5 ser inferior ao experimento 1, também foi inferior aos outros sete experimentos realizados, posição esta que deveria ser ocupada pelo experimento 1.

Analisando os experimentos 2 e 6, tratados com mesma vazão de gás e tempo, mas com tensões diferentes, nota-se que a eficiência de oxidação de As(III) foi semelhante, 3,04 e 3,36%, respectivamente. O possível As(V) formado no experimento 2 foi de 0,29 mg/L, enquanto no experimento 6 foi de 0,31 mg/L. Dessa forma, os resultados levaram a observar que a tensão, neste caso específico, não foi determinante para a oxidação do As(III). Nota-se que o experimento 6 teve uma maior diminuição do pH do que o experimento 2 (

Tabela 6). Com isso, assim como no experimento 8, o meio mais ácido pode ter desfavorecido a reação de oxidação de As(III).

O experimento 7 obteve a segunda maior eficiência de oxidação de As(III) (6,84%). Dado que o experimento envolveu maiores tensões e tempo de tratamento. Ademais, ao compará-lo com o experimento 3, tratado por mesmo tempo e vazão de gás, mas com tensão diferente, o experimento 7 apresentou uma eficiência superior. Este resultado é coerente, visto que maiores níveis de tensão levam a uma maior eficiência de tratamento. O experimento 3 registrou uma possível formação de As(V) de 0,47 mg/L, enquanto o experimento 7 alcançou 0,65 mg/L.

Contrastando os experimentos 4 e 8, tratados com a mesma vazão de gás e em um mesmo tempo, mas com tensões diferentes, nota-se que o experimento 4 resultou em uma melhor eficiência de oxidação de As(III) (5,38%). Esperava-se que o experimento 8 alcançasse melhor eficiência, uma vez que foi tratado em maior tensão de tratamento do que o 4. Entretanto, a possível formação de As(V) no experimento 4 foi de 0,52 mg/L e do experimento 8 de 0,37 mg/L.

Ao comparar os experimentos tratados com mesma tensão e vazão de gás, mas tempos diferentes, nota-se que a relação é melhor do que ao comparar experimentos tratados com mesmo tempo e vazão de gás, mas tensão diferente. Com exceção ao experimento 1 e 3, ao



analisar experimentos 2 e 4; 5 e 7 e 6 e 8, foram obtidas melhores eficiências de oxidação para os experimentos onde foi aplicado maior tempo de tratamento. Isso está em conformidade com os resultados de Chandana e Subrahmanyam (2017), nos quais tempos de tratamento mais longos resultaram em uma maior eficácia de tratamento.

### 5.3.3. Análise estatística

O resultado do teste ANOVA, empregado com o objetivo de avaliar a influência dos parâmetros operacionais do sistema de PNT nos valores de concentração das amostras pós-plasma filtradas, está apresentado na Tabela 9.

**Tabela 9:** Teste ANOVA para o efeito dos parâmetros operacionais na concentração das amostras pós-plasma filtradas

Variáveis	SS	df	MS	F	Valor p
Vazão de gás	0,052812	1	0,52812	0,238849	0,710603
Tensão	0,000613	1	0,000613	0,00277	0,966525
Tempo	0,001012	1	0,001012	0,004579	0,956986
Gás por tensão	0,019012	1	0,019012	0,085986	0,818412
Gás por tempo	0,001013	1	0,001013	0,004579	0,956986
Tensão por tempo	0,021012	1	0,021012	0,095031	0,809633
Erro	0,221113	1	0,221113	-	-

SS: Soma dos Quadrados; df: Graus de Liberdade; MS: Média dos Quadrados; F: Estatística F; Valor-p: Valor associado ao teste F.

Fonte: Elaboração própria

Ao analisar o efeito, simultâneo e individual, da tensão, tempo e vazão de gás na alteração das concentrações das amostras pós-plasma filtradas, nota-se que nenhum possui efeito estatisticamente significativo, em que o valor-p de todos os parâmetros resultaram em maior do que 0,1. Dessa forma, as variáveis tiveram influência igualitária sob as concentrações das amostras pós-plasma filtradas.

Entretanto, Chandana e Subrahmanyam (2017), Jiang *et al.* (2015a), Munnaf *et al.* (2023) e Shaik e Choi (2023) encontraram melhores resultados ao aumentar a tensão aplicada, indicando que a tensão possui efeito na oxidação de As(III). De acordo com a literatura, assim

como a tensão, o tempo e a vazão de gás também influenciam na eficiência do tratamento. Segundo Munnaf *et al.* (2023) em maiores tempos de tratamento são obtidos maiores efeitos sobre a concentração de As(III). Ademais, de acordo com Chandana *et al.* (2018) a vazão de gás afeta a concentração de espécies reativas e isso pode elevar a eficiência de tratamento, em que os autores obtiveram melhor inativação bacteriana em maiores taxas de fluxo.

Jiang *et al.*, (2015a) alcançaram, aproximadamente, 90% de oxidação de As(III) aplicando 0,6 kV, (12 min de tratamento e 1mM de concentração inicial de As(III)), que diminuiu para 80% em 0,55 kV. Além disso, aplicando 0,6 kV, a eficiência de oxidação de As(III) foi de, aproximadamente, 80% (em 9 min de tratamento), aumentando para quase 100%, em 18 min de exposição ao PNT. Dessa forma, nesse estudo a eficiência aumentou com o acréscimo do tempo e da tensão.

No estudo de Chandana e Subrahmanyam (2017), o tratamento a 18 kV e com 0,5 mM de As(III), obteve eficiência de oxidação de As(III) de, aproximadamente, 60%, em 10 min de tratamento; aproximadamente 80% em 20 min e cerca de 98% em 40 min. Dessa forma, a eficiência aumentou com o acréscimo do tempo. A eficiência também aumentou ao aplicar maiores tensões, uma vez que, segundo os autores, o aumento da tensão favorece uma melhor conversão de As(III), devido ao alto campo elétrico e à quantidade de espécies ativas formadas. Ao variar a tensão entre 14, 16 e 18 kV, os autores encontraram, respectivamente, eficiências de 84, 92 e 98% de conversão, em 40 min de tratamento.

Ao analisar outras referências na literatura observa-se que Chandana *et al.* (2018) alcançaram maior inativação bacteriana e Chandana *et al.* (2015) maior degradação de azul de molibdênio em maiores tempos e tensões aplicadas no PNT. Isso sugere que outros estudos também identificaram a influência dos parâmetros operacionais do PNT na eficácia do tratamento, indicando que esse efeito não se limita apenas ao tratamento de As(III), mas possivelmente representa uma tendência geral nos tratamentos realizados no PNT.

Considerando a falta de significância estatística, que sugere a ausência de influência na concentração das amostras pós-plasma filtradas ao variar os parâmetros operacionais, contradizendo a literatura, é crucial investigar os motivos por trás desses resultados. Além dos fatores mencionados no tópico 5.3.4, a falta de significância na análise estatística pode estar relacionada ao delineamento experimental. Os experimentos foram conduzidos com valores de

tempo (5 e 20 min) e tensão (8,5 e 17 kV) consideravelmente espaçados. Uma abordagem mais ampla, com uma maior variação dos parâmetros, poderia melhorar a análise estatística.

#### 5.3.4. Incertezas nos resultados da eficiência de oxidação de As(III)

A incerteza quanto à espécie de arsênio presente nas amostras, diante da impossibilidade de realização da especificação, impactou diretamente o resultado e não permite inferir com assertividade que ocorreram oxidações de As(III). A baixa eficiência de oxidação encontrada nos experimentos pode estar associada à metodologia adotada, especialmente, do ensaio de coagulação-floculação. O ensaio de coagulação-floculação foi desenvolvido com a finalidade de remover o As(V) das amostras pós-plasma, em decorrência da impossibilidade de realizar a especificação de As(III) e As(V). Entretanto, o procedimento pode ter influenciado negativamente o resultado das seguintes formas:

(1) O recipiente utilizado (Figura 5) pode ter impactado na remoção do As(V), uma vez que o *Jar Test* é projetado para uso dos jarros padrões, em que as rotações aplicadas dependem das características geométricas do jarro. Então, as rotações aplicadas podem ter sido diferentes das exibidas no mostrador digital do aparelho, o que pode ter influenciado na eficácia dos testes. Além disso, as características geométricas diferentes do recipiente adaptado podem ter resultado em uma agitação menos uniforme, o que pode ter afetado a distribuição uniforme do coagulante e a interação entre ele e o As(V);

(2) Os parâmetros operacionais estabelecidos no ensaio de coagulação-floculação, como o pH inicial, dose de coagulante e a rotação da mistura rápida e lenta, podem não ter sido ideais para a remoção de As(V). Para encontrar os parâmetros operacionais adequados, seria necessário realizar mais ensaios de coagulação-floculação, visando determinar, para cada experimento, a dose ótima de coagulante, o melhor pH inicial e as velocidades ideais de mistura;

(3) Nas amostras pós-plasma filtradas foi considerado que havia apenas As(III). Contudo, o possível As(V) formado no PNT pode ter continuado dissolvido na solução, após o ensaio de coagulação-floculação, ou seja, não ter interagido com o FeCl<sub>3</sub>. Com isso, poderia haver nas amostras pós-plasma filtradas certa quantidade de As(V), mas que, diante da metodologia estabelecida, foi classificado como As(III) (visto que na leitura 2 a concentração de As total foi correspondente ao As(III)). Logo, parte da formação de As(V) no PNT estaria sendo desconsiderada na análise de oxidação de As(III), o que influenciaria negativamente no resultado.

Além disso, há algumas incertezas quanto à oxidação de As(III) no tratamento no PNT, as quais não puderam ser comprovadas de acordo com a metodologia estabelecida. Na metodologia, foi considerado que as amostras pós-plasmas continham o As(III) não oxidado pelo PNT bem como o As(V) formado. Porém, tendo em vista que trata-se de uma hipótese, o cenário pode ser outro, o que pode justificar a baixa eficiência de oxidação encontrada, como pontuado adiante:

(1) O As(III) pode não ter sido oxidado no PNT, então as amostras pós-plasma conteriam apenas o As(III). Então, não haveria eficiência de oxidação de As(III), uma vez que o As(V) não teria sido formado. Consequentemente, a etapa de coagulação-floculação, realizada para remover o As(V) da amostra pós-plasma, estaria, na verdade, removendo As(III). Nesse caso, a eficiência de oxidação do As(III) encontrada não seria correspondente à eficiência de oxidação de As(III), uma vez que não ocorreu oxidação no PNT;

(2) O As(III) pode ter sido totalmente ou quase totalmente oxidado. Sendo assim, as amostras pós-plasma conteriam, em sua grande maioria, o As(V). Nesse caso, a eficiência de oxidação de As(III) seria alta. No entanto, o As(V) pode não ter sido removido no ensaio de coagulação-floculação - o que denota incoerências na dosagem do coagulante utilizado. Com isso, grande parte do As(V) permaneceria dissolvido na solução e estaria nas amostras pós-plasma filtradas. Consequentemente, a sua concentração (determinada pela Leitura 2) não seria identificada como As(III), uma vez que na metodologia foi considerado que a concentração de As total, determinada pela Leitura 2, foi correspondente ao As(III). Então, dado que a formação de As(V) não seria contabilizada, a eficiência de oxidação seria baixa;

(3) O As(III) pode ter sido oxidado aos intermediário As(IV), ou seja, a reação de oxidação de As(III) pode não ter sido completada no PNT. Os intermediários As(IV), por sua vez, pode não ter sido removido das amostras pós-plasma filtradas, por meio do ensaio de coagulação e floculação e ocorrer, portanto, o que foi pontuado no item (2) anterior;

(4) O As(III) pode ter sido oxidado a As(V) e posteriormente reduzido à sua forma inicial. Nesse caso, o PNT seria capaz de oxidar o As(III) em As(V), mas não seria eficaz em mantê-lo em sua forma oxidada. Diante disso, não seria possível aferir o efeito do PNT na oxidação e a eficiência seria baixa;

(5) A concentração inicial de As(III) (10 mg/L) pode ter sido alta e as espécies reativas formadas no PNT podem não ter sido suficientes para induzir a oxidação do As(III). Para certificar dessa hipótese, é necessário desenvolver mais experimentos no PNT variando a concentração inicial. Diante disso, podem ser obtidas melhores eficiências de As(III) em uma concentração inicial menor do que 10 mg/L.

## 6. CONCLUSÃO

O presente estudo, portanto, buscou estudar a aplicabilidade da tecnologia de plasma não-térmico na transformação de As(III) a As(V). Por meio dos resultados, foram obtidas informações valiosas da temática que ainda é muito recente na literatura.

A análise da literatura permitiu identificar que os radicais hidroxilas são as principais espécies reativas que promovem a oxidação do As(III) e que maiores tempos, tensão aplicada e concentrações iniciais mais baixas, proporcionam maior oxidação de As(III) a As(V). A eficiência de oxidação também pode ser aprimorada ao adicionar o ferro, que contribui para as reações de Fenton e pode operar como um adsorvedor. O tratamento simultâneo com cromo também se mostra eficaz para a oxidação de arsênio.

Diante dos experimentos realizados, nota-se que após a exposição ao PNT, o pH das amostras diminuiu, possivelmente devido a influência das espécies reativas formadas no meio plasmático, que o deixou mais ácido. Experimentos que envolveu maiores níveis de tensão e tempo tiveram maiores diminuições do pH. Este efeito da tensão e tempo no pH das amostras pós-plasma foi estatisticamente significativo (teste ANOVA). Para uma compreensão mais abrangente dos motivos pelos quais o pH diminuiu seria necessário analisar quais as espécies reativas foram formadas no tratamento de As(III) no PNT.

A concentração de As(III) diminuiu em todos os experimentos realizados. Entretanto, a eficiência de oxidação foi baixa, o que impediu a análise dos efeitos da tensão, vazão de gás e tempo de exposição à descarga plasmática na oxidação do arsênio. Não houve correlação clara entre a eficiência de oxidação e os parâmetros de tratamento, conforme indicado pela análise estatística, que mostrou que todos os parâmetros influenciam igualmente na oxidação do arsênio. Esses resultados podem ser atribuídos à metodologia utilizada, que não permitiu a análise da especiação do arsênio, impossibilitando a quantificação do As(III) e As(V) presentes nas amostras.

Embora os resultados não tenham atingido a eficácia desejada na oxidação do As(III), as informações presentes nesse trabalho podem fornecer uma base para futuras pesquisas sobre a aplicação do PNT como pré-tratamento de As(III). Vale ressaltar que as pesquisas envolvendo a tecnologia de plasma não-térmico na oxidação de arsênio ainda são bastante incipientes, com poucas referências de base científica. Sendo assim, é crucial destacar a relevância dessa

pesquisa na geração de novos resultados, contribuindo para a expansão da base científica a ser explorada.

Em trabalhos futuros, recomenda-se substituir o método de ensaio de coagulação e floculação pela técnica de especiação de arsênio. Isso permitirá uma determinação mais precisa das concentrações de As(III) e As(V), facilitando a avaliação da eficácia da oxidação do As(III). Caso não seja possível a realização da especiação de arsênio, recomenda-se, determinar para cada experimento, por meio do ensaio de coagulação-floculação, a dose ótima de coagulante, o pH adequado e as velocidades de misturas ideais. Além disso, é aconselhável explorar variações no pH inicial das amostras para investigar possíveis efeitos na eficácia do processo em diferentes condições de pH, bem como explorar outras concentrações iniciais.

A condução de análises de outros parâmetros físico-químicos das amostras pós-plasma também é recomendada, como condutividade e Potencial de Oxidação-Redução (ORP), as quais podem fornecer informações adicionais sobre os efeitos do tratamento por plasma. Seria útil também quantificar as espécies reativas formadas durante o processo, para compreender os mecanismos de reação que ocorrem durante o tratamento. Além disso, a exploração de outros gases, especialmente o oxigênio, que pode aumentar a formação de hidroxilas, pode ser considerada para otimizar o tratamento.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). **Toxicological profile for Arsenic**. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, 2007.
- AHMAD, S. A.; KHAN, M. H.; HAQUE, M. Arsenic contamination in groundwater in Bangladesh: implications and challenges for healthcare policy. **Risk Management and Healthcare Policy**, v. 11, p. 251–261, nov. 2018.
- AHMED, S. F. *et al.* Heavy metal toxicity, sources, and remediation techniques for contaminated water and soil. **Environmental Technology & Innovation**, v. 25, p. 102114, fev. 2022.
- ALKA, S. *et al.* Arsenic removal technologies and future trends: A mini review. **Journal of Cleaner Production**, v. 278, jan. 2021.
- ANDRADE, D. F.; ROCHA, M. S. D. A toxicidade do arsênio e sua natureza. **Revista Acadêmica Faculdades Oswaldo Cruz**. 2016.
- BABUPONNUSAMI, A. *et al.* Advanced oxidation process (AOP) combined biological process for wastewater treatment: A review on advancements, feasibility and practicability of combined techniques. **Environmental Research**, v. 237, p. 116944–116944, nov. 2023.
- Brasil. Ministério do Meio Ambiente (MMA). Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução CONAMA N° 396, de 03/04/2008**. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências.
- Brasil. Ministério do Meio Ambiente (MMA). Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução CONAMA N° 430, de 13/05/2011**. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências.
- BHATTACHARYA, S. *et al.* Arsenic contaminated water remediation: A state-of-the-art review in synchrony with sustainable development goals. **Groundwater for Sustainable Development**, v. 23, nov. 2023.
- BORBA, R. P.; FIGUEIREDO, B. R.; CAVALCANTI, J. A. Arsênio na água subterrânea em Ouro Preto e Mariana, Quadrilátero Ferrífero (MG). **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 57, n. 1, p. 45–51, 2004.
- CERIANI, E. *et al.* Complete mineralization of organic pollutants in water by treatment with air non-thermal plasma. **Chemical Engineering Journal**, v. 337, p. 567–575, abr. 2018.



CHANDANA, L. *et al.* Non-thermal atmospheric pressure plasma jet for the bacterial inactivation in an aqueous medium. **Science of The Total Environment**, v. 640-641, p. 493–500, 1 nov. 2018.

CHANDANA, L., *et al.* Atmospheric pressure non-thermal plasma jet for the degradation of methylene blue in aqueous medium. **Chemical Engineering Journal**, v. 282, p. 116–122, dez. 2015.

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.

COELHO, R. S.; TEIXEIRA, M. C. Biorremediação de solos contaminados com arsênio por meio de lavagem de solo usando biossurfactantes. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 25, n. 4, p. 543–553, 2020.

COSTA, P. F. **Cultivo de bactérias redutoras de sulfato (BRS) e sua aplicação na remoção de sulfato e arsênio utilizando pó de penas de galinha como substrato orgânico**. 2012. 69 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2012.

CUBAS, A. L. V. *et al.* Effect of chemical species generated by different geometries of air and argon non-thermal plasma reactors on bacteria inactivation in water. **Separation and Purification Technology**, v. 222, p. 68–74, set. 2019.

CUNHA, P. D. R.; DUARTE, A.A.L.S. Remoção de arsênio em águas para consumo humano. **Associação Portuguesa de Engenharia Sanitária e Ambiental**, 2008.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B.; VOLTAN, P. E. N. **Tratabilidade de água e dos resíduos gerados em estações de tratamento de água**. São Carlos: LDiBe, 2011.

FONSECA, P.H.M. **Um Estudo Sobre o Arsênio: Toxicidade, Liberação para o Meio Ambiente, Métodos de Tratamento e Sua Relação com a Mineração de Ouro**. Monografia (Engenharia de Minas) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2018.

FRIDMAN, A. **Plasma Chemistry**. New York: Cambridge University Press, 2008. 1022p.

FRIDMAN, A.; A. CHIROKOV; A. GUTSOL. Non-thermal atmospheric pressure discharges. **Journal of Physics**, v. 38, n. 2, p. R1–R24, 7 jan. 2005.

Fundação Estadual do Meio Ambiente (FEAM). **Arsênio antropogênico e natural: um estudo do Quadrilátero Ferrífero**. Organizadores: Eleonora Deschamps, Jorg Matschullat. Belo Horizonte: 2007. 330 p.

GALLISA, V. do S.; GONÇALVES, F. I.; MOL, I. C. R.; FERREIRA, J. F.; MEDEIROS, M. M. de. Tratamento microbiológico de água por plasma. In: **31º Congresso da ABES**. Curitiba, 2021.

GILES, D. E. *et al.* Iron and aluminium based adsorption strategies for removing arsenic from water. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 12, p. 3011–3022, dez. 2011.

GONÇALVES, J. A. C. **A contaminação natural por arsênio em solos e águas subterrâneas na área urbana de Ouro Preto (MG)**. 2011. 98 f. Dissertação (Mestrado em Evolução Crustal e Recursos Naturais) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2011.

GONÇALVES, J. A. C.; LENA, J. C. de. Avaliação de risco à saúde humana por contaminação natural de arsênio nas águas subterrâneas e nos solos da área urbana de Ouro Preto (MG). **Geologia USP. Série Científica**, v. 13, n. 2, p. 145–158, 1 jun. 2013.

JIANG, B. *et al.* A green approach towards simultaneous remediations of chromium(VI) and arsenic(III) in aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 262, p. 1144–1151, fev. 2015a.

JIANG, B. *et al.* Rapid oxidation and immobilization of arsenic by contact glow discharge plasma in acidic solution. **ChemospHere**, v. 125, p. 220–226, abr. 2015b.

KATSAROS, G. *et al.* Production, characterization, microbial inhibition, and in vivo toxicity of cold atmospheric plasma activated water. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 84, mar. 2023.

KUMARI, P.; KUMAR, A. Advanced Oxidation Process: A remediation technique for organic and non-biodegradable pollutant. **Results in Surfaces and Interfaces**, v. 11, p. 2666-8459, mai 2023.

KYERE-YEBOAH, K.;BIQUE, I. K.; QIAO, X. Advances of non-thermal plasma discharge technology in degrading recalcitrant wastewater pollutants. A comprehensive review. **ChemospHere**, v. 320, p. 138061, abr. 2023.

LANHSCH, J.E. *et al.* New Technology for Arsenic Removal from Mining Effluents. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 1, n. 3, p. 178-181, dez. 2012.

LEE, D. *et al.* Degradation of sulfonamide antibiotics and their intermediates toxicity in an aeration-assisted non-thermal plasma while treating strong wastewater. **ChemospHere**, v. 209, p. 901–907, 1 out. 2018.

LIMA, C.; COSTA, A.T.; LANDA, G.G.; FONSECA, H.F.C.; SILVEIRA, A. Impactos da Extração Aurífera em Amostras de Sedimento dos municípios de Ouro Preto e Mariana – MG, Brasil. In: **XIV Congresso Brasileiro de Geoquímica**. Diamantina, 2013.

LIU, Y. *et al.* High-efficient decomplexation of Cu-HA by discharge plasma: Process and mechanisms. **Separation and Purification Technology**, v. 248, p. 117137. Maio, 2020.

MAHAMALLIK, P.; RATNAKAR, S. A mini-review on arsenic remediation techniques from water and future trends. **Water Science and Technology**, v. 87, n. 12, p. 3108–3123, jun. 2023.

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

MARINHO, B.A. *et al.* As(III) and Cr(VI) oxyanion removal from water by advanced oxidation/reduction processes - a review. **Environ Sci Pollut Res**, v. 26, p. 2203–2227, jan 2019.

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.

MENDES, G. **Fotocatálise heterogênea na oxidação de arsênio e sua remoção de águas da região do Quadrilátero ferrífero - MG**. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, Universidade Federal de Viçosa. Minas Gerais, p. 98. 2007.

MENDES, L. A. **Avaliação da exposição da população de Passagem de Mariana (MG) aos elementos-traço, com ênfase ao arsênio**. 2012. 147 f. Dissertação (Mestrado em Evolução Crustal e Recursos Naturais) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2012.

Ministério da Saúde (Brasil). **Portaria nº 888, de 4 de maio de 2011**. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Brasília, DF: Ministério da Saúde; 2011.

MOHAMMADI, A. *et al.* The effects of arsenic trioxide addition on the mechanical and geochemical properties of the cemented paste backfill. **Results in materials**, v. 19, p. 100440, set. 2023.

MUKHERJEE, J. *et al.* Advanced oxidation process for the treatment of industrial wastewater: A review on strategies, mechanisms, bottlenecks and prospects. **Chemosphere**, v. 345, p. 140473, 1 dez. 2023.

MUNNAF, S. A.; JANG, M.; CHOI, E. H. Green iron oxide (GIO) utilized for reductive removal of As(III) and methyl red (MR) with non-thermal plasma via synergistic catalytic study. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 11, n. 3, jun. 2023.

MURUGESAN, P. *et al.* Water decontamination using non-thermal plasma: Concepts, applications, and prospects. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 5, p. 104377, out. 2020.

MUZAFFAR, S. *et al.* Mechanistic understanding of the toxic effects of arsenic and warfare arsenicals on human health and environment. **Cell Biology and Toxicology**, v. 39, p.85–110, abr. 2023.

NOCE, T. S. **Avaliação da Composição Geoquímica das Águas de Antigas Minas de Ouro da Serra de Ouro Preto, SE do Quadrilátero Ferrífero, MG.** 2013. 114 F. Monografia (Graduação em Engenharia Geológica) – Universidade Federal de b **Research**, v. 200, n. 3, p. 988–1001, 16 abr. 2021.

PAL, P. **Groundwater Arsenic Remediation: Treatment Technology and Scale UP.** USA: Elsevier, 2015.

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.

PALMA-LARA, I. *et al.* Arsenic exposure: A public health problem leading to several cancers. **Regulatory Toxicology and PHarmacology**, v. 110, p. 104539, fev. 2020.

PARK, S.-K.; LEE, D.-J.; BAIK, O.-D. Factors influencing bactericidal efficacy using atmospheric cold plasma (ACP) against *Escherichia coli* in wheat flour. **Food Research International**, v. 162, dez. 2022.

PIPLIYA *et al.* Recent trends in non-thermal plasma and plasma activated water: Effect on quality attributes, mechanism of interaction and potential application in food & agriculture. **Food chemistry advances**, v. 2, p. 100249, 1 out. 2023.

RAHMAN, Z.; SINGH, V. P. The relative impact of toxic heavy metals (THMs) (arsenic (As), cadmium (Cd), chromium (Cr)(VI), mercury (Hg), and lead (Pb)) on the total environment: an overview. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 191, n. 7, 8 jun. 2019.

RAJU, N. J. Arsenic in the geo-environment: A review of sources, geochemical processes, toxicity and removal technologies. **Environmental Research**, v. 203, p. 111782, jan. 2022.

RAMOS, Wallace Ernesto Sant`Anna. **Contaminação por mercúrio e arsênio em ribeirões do Quadrilátero Ferrífero – MG, em áreas de mineração e atividades garimpeiras.** 2005. 108f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. 2005.

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. Maio, 2021.

RENER, C. N. S.; FAÉ, J.; FERRAZ, I. F.; OLIVEIRA, Junior, R. C. de; SANTA`NNA, S. A. C. de; MIRANDA, P. R. B. de; PAVÃO, J. M. S. J. Caracterização do elemento químico arsênio e a biorremediação de solos contaminados. **Diversitas Journal**, v. 7, n. 2, 2022.

RIBEIRO, Roberto Vieira. **Desenvolvimento de metodologias de extração arsênio em grãos alimentícios e investigação da contaminação por arsênio em grãos cultivados na região de Paracatu/MG**. 2016. 66 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Ciências Exatas e Biológicas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2016.

SAMPAIO, A. da G. *et al.* Effect of the pH on the Antibacterial Potential and Cytotoxicity of Different Plasma-Activated Liquids. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 23, n. 22, nov. 2022.

SANJUAN, Karina Esther Vasquez. **Avaliação da remoção de arsênio no tratamento convencional de água para consumo humano**. 2017. 156 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. 2017.

SANTANA FILHO, Salomão. **Distribuição de arsênio e oxidação de materiais sulfetados de áreas de mineração de ouro no Estado de Minas Gerais**. 2005. 177 f. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. 2005.

SANTANA, Francielle de Fátima Viana. **Toxicologia do arsenato, arsenito, cádmio, chumbo, cromo e níquel em testículos de camundongos Swiss adultos após exposição crônica por via intraperitoneal**. 2021. 61 f. Dissertação (Mestrado em Biologia Celular e Estrutural) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. 2021.

SARAVANAN, A. *et al.* A detailed review on advanced oxidation process in treatment of wastewater: Mechanism, challenges and future outlook. **ChemospHere**, v. 308, p. 136524, dez. 2022.

SEID-MOHAMMADI, A. *et al.* Kinetic study of real landfill leachate treated by non-thermal plasma (NTP) and granular sequential batch reactors (GSBR). **Journal of Water Process Engineering**, v. 43, p. 102245, out. 2021.

SEPULVEDA, G.; ALMEIDA, M.F.; NOCE, T.S; FREITAS, R.D.A.; COSTA, A.T. Avaliação da exposição da população da serra de ouro preto (mg) a elementos traço, através de análises de águas de consumo. In: **XIV Congresso Brasileiro de Geoquímica**. Diamantina, 2013.

SEVAK, P.; PUSHKAR, B. Arsenic pollution cycle, toxicity and sustainable remediation technologies: A comprehensive review and bibliometric analysis. **Journal of Environmental Management**, v. 349, jan. 2024.

SHAIK, A. M.; CHOI, E. H. Neutral – Eradication of As (III) and Congo red (CR) with green iron oxide (GIO) loaded chitosan(C) - (C - GIO) beads by a non – thermal plasma jet via potential study. **ChemospHere**, v. 337, p. 139363, out. 2023.

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, 2020.

TEIXEIRA, Mônica Cristina. **Mecanismo de biossorção seletiva de arsênio (III) em rejeitos ricos em proteínas fibrosas**. 2004. 266 f. Tese (Doutorado em Tecnologia Mineral) - Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais, 2004.

United States Environmental Protection Agency (USEPA). **Technologies and Costs for Removal of Arsenic From Drinking Water**, 2000.

VAREJÃO, Eduardo Vinícius Vieira. **Distribuição e mobilidade de arsênio e metais pesados em águas e sedimentos de ribeirões do Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais**. 2008. 205 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica analítica; Agroquímica inorgânica e Físico-química; Agroquímica orgânica) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2008.

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. Julho, 2019.

WANG, T. *et al.* Decomplexation of Cu(II)-natural organic matter complex by non-thermal plasma oxidation: Process and mechanisms. **Journal of Hazardous Materials**, v. 389, p. 121828–121828, maio, 2020.

WANG, X. *et al.* High-efficient removal of arsenite by coagulation with titanium xerogel coagulant. **Separation and Purification Technology**, v. 258, p. 118047, mar. 2021.

WEEB, C. J.; DAVIS, A. D. Remediation Of Arsenic In Drinking Water. In: STATES, J. C. **Arsenic: Exposure Sources, Health Risks, and Mechanisms of Toxicity**. New Jersey: Wiley, 2016. 585 p.

World Health Organization (WHO). **Arsenic in drinking-water: background document for development of WHO guidelines for drinking-water quality**. 2019. 18 p. Disponível em: <https://www.who.int/publications/i/item/arsenic-in-drinking-water-background-document-for-development-of-who-guidelines-for-drinking-water-quality>. Acesso em: 09/02/2024.

World Health Organization (WHO). **Environmental health criteria 224: arsenic and arsenic compounds**. Suíça, 2001a. 512 p. Disponível em: <https://www.who.int/publications/i/item/9241572248>. Acesso em: 09/02/2024.

World Health Organization (WHO). **United Nations synthesis report on arsenic in drinking water**. Suíça, 2001b. 390 p. Disponível em: <https://www.ircwash.org/resources/united-nations-synthesis-report-arsenic-drinking-water>. Acesso em: 09/02/2024.

YUNUS, F. *et al.* A Review of Groundwater Arsenic Contamination in Bangladesh: The Millennium Development Goal Era and Beyond. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 13, n. 2, p. 215, 15 fev. 2016.