

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

LUAN FERREIRA PASSOS

**ESTUDO PARA REMOÇÃO DE ÁCIDO *p*-ARSANÍLICO EM ÁGUAS
BRUTAS E POTÁVEIS COM A SUBSEQUENTE QUANTIFICAÇÃO DE
As POR CVG-MIP OES**

Porto Alegre, 12 de março de 2026

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

LUAN FERREIRA PASSOS

ESTUDO PARA REMOÇÃO DE ÁCIDO p-ARSANÍLICO EM ÁGUAS
BRUTAS E POTÁVEIS COM A SUBSEQUENTE QUANTIFICAÇÃO
DE As POR CVG-MIP OES

Tese apresentada como requisito parcial para a
obtenção do grau de Doutor em Química.

Prof. Dr. Diogo Pompéu de Moraes
Orientador

Porto Alegre, 12 de março de 2026

CIP - Catalogação na Publicação

Passos, Luan Ferreira
ESTUDO PARA REMOÇÃO DE ÁCIDO p-ARSANÍLICO EM ÁGUAS
BRUTAS E POTÁVEIS COM A SUBSEQUENTE QUANTIFICAÇÃO DE
AS POR CVG-MIP OES / Luan Ferreira Passos. -- 2026.
139 f.
Orientador: Diogo Pompéu de Moraes.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal do Rio
Grande do Sul, Instituto de Química, Programa de
Pós-Graduação em Química, Porto Alegre, BR-RS, 2026.

1. Arsênio . 2. p-ASA . 3. UiO-66. 4. CVG-MIP OES.
5. fotodegradação. I. Moraes, Diogo Pompéu de, orient.
II. Título.

A presente tese foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre fevereiro/2021 e março/2026, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação do Professor Doutor Diogo Pompéu de Moraes. A Tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Pascal Silas Thue

Prof. Dr. Alan dos Santos da Silva

Prof. Dr. Tânia Mara Pizzolato

Prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos

Prof. Dr. Diogo Pompéu de Moraes

Luan Ferreira Passos

Dedico este trabalho às famílias **Ferreira e Passos**.

Aos meus pais, **Humberto e Luciana**, meus primeiros mestres, por terem me transmitido o valor e o amor aos estudos.

Com profunda gratidão ao meu avô, **Reinaldo**, cujo suporte fundamental viabilizou a realização deste sonho.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) e ao Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ), pela oportunidade na realização no desenvolvimento do meu doutorado e por toda infraestrutura disponibilizada para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos órgãos de fomento: CAPES, CNPq, FAPERGS e FIOTEC, pelo auxílio financeiro para obtenção de infraestrutura e insumos e pela concessão de bolsa de estudos, fundamentais para a minha dedicação exclusiva a esta pesquisa.

Ao meu orientador, **Prof. Dr. Diogo Pompéu de Moraes**, por me receber em seu grupo de pesquisa e pela confiança depositada desde o início de sua orientação. Agradeço por toda orientação, pelos ensinamentos valiosos e dedicação constante, que foram essenciais para o meu amadurecimento científico e conclusão deste trabalho.

Aos membros da banca examinadora, pela disponibilidade, pelo tempo dedicado à leitura criteriosa e pelas valiosas contribuições que certamente enriquecerão a versão final deste trabalho.

À minha família, em especial aos meus pais, pelo amor incondicional e por terem sido o alicerce de toda minha trajetória. Obrigada por terem me incentivado a estudar e, mesmo nos momentos de incerteza e dificuldade, por acreditarem nos meus sonhos.

Ao meu namorado, **Charles F. Ferreira**, por ser meu companheiro e maior incentivador. Mesmo chegando na reta final deste processo, sua presença, seu apoio emocional e seu incentivo foram peças fundamentais para que eu encontrasse forças para concluir esta etapa.

À minha melhor amiga, **Luiza G. Brettas**, por caminhar ao meu lado durante toda essa trajetória. Agradeço imensamente pelo incentivo constante e por ser meu porto seguro e ouvinte atento nos momentos mais desafiadores desta jornada.

Aos meus colegas de apartamento, Maique Schmitt e Thainan S. Rocha, pela amizade e pelo convívio e suporte diário.

Aos professores Juliana S. F. Pereira, Éder C. Lima e Christian W. Lopes, pela colaboração técnica, pelas discussões científicas e por toda a ajuda durante as etapas experimentais desta jornada.

Aos meus colegas e amigos do laboratório NUQA (Núcleo de Química Analítica): Larissa, Jackson, Fernanda, Ana, Euler, Tiago e Mariana. Obrigada pelo convívio diário, pelas trocas de conhecimento e por tornarem a rotina laboratorial muito produtiva.

Aos amigos e colegas do Instituto de Química da UFRGS, meu muito obrigado pelo companheirismo e auxílio durante minha trajetória. Agradeço, em especial a Beatris L. Mello, pelo apoio incansável e pela parceria constante no desenvolvimento deste trabalho.

Por fim, a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para que este doutorado se tornasse realidade.

À todos, meu eterno agradecimento!

“O poder analítico não deve ser confundido com a simples engenhosidade; porque, embora o analista seja necessariamente engenhoso, um homem de engenho muitas vezes é perceptivelmente incapaz em análise pura.”

Edgar Allan Poe

RESUMO

A disseminação do arsênio (As) e os riscos de contaminação por ácido *p*-arsanílico (*p*-ASA) em matrizes ambientais e hídricas representam um desafio complexo para saúde pública e o monitoramento ambiental, exigindo tecnologias eficazes de remediação e quantificação a nível traço. Neste contexto, esta tese teve como objetivo desenvolver metodologias para a remoção de *p*-ASA e quantificação de As total através do uso de materiais avançados e instrumentação de alta sensibilidade, respectivamente. Para avaliação da remoção de *p*-ASA, o uso da estrutura metalorgânica UiO-66 apresentou elevada eficiência adsortiva (~94%) em ampla faixa de pH, com uma capacidade máxima de adsorção de 542,6 mg g⁻¹. O processo, regido pela cinética de ordem fracionária de Avrami e isothermas de Langmuir, demonstrou-se robusto em águas brutas e potáveis de três ETAs de Porto Alegre (Moinhos de Vento, Menino Deus e São João) coletadas em julho de 2024, mantendo eficiências de remoção entre 86-91%. Paralelamente, o desenvolvimento de uma metodologia analítica por Geração Química de Vapor acoplada à Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma de Micro-ondas (CVG-MIP OES), apresentou elevada sensibilidade para a quantificação de As total. O método empregou soluções reacionais de geração química de vapor de 1,0% (m/v) de NaBH₄ e 1,0 mol L⁻¹ de HCl e no comprimento de onda de 228,812 nm. Essa configuração permitiu obter limite de detecção (LD) de 3,396 µg L⁻¹ e coeficiente de determinação de 0,9955, e conformidade com os limites de potabilidade vigentes para As (10 µg L⁻¹). Adicionalmente, a etapa de pré-redução com tiourea (2,0% m/v em HCl 1,0 mol L⁻¹) por 1 hora foi fundamentada para conversão de todo iAs em As(III). Para a garantir a quantificação de As total em matrizes contendo *p*-ASA, a fotodegradação por irradiação UV-C mostrou-se promissora no preparo de amostra, promovendo a clivagem eficiente das ligações As-C com taxa de conversão para iAs superior a 85% em apenas 15 minutos. A eficiência da metodologia foi validada no contexto de águas naturais e potáveis, mantendo o seu desempenho mesmo na presença de matrizes. Dessa forma, o presente trabalho consolidou uma estratégia de remediação utilizando o UiO-66 como material altamente eficiente e propôs a fotodegradação UV-C como uma metodologia eficaz para a conversão de *p*-ASA em As inorgânico, viabilizando sua posterior quantificação via CVG-MIP OES.

Palavras-chave: Arsênio; *p*-ASA; UiO-66; CVG-MIP OES, fotodegradação.

ABSTRACT

The dissemination of arsenic (As) and the risks of contamination by *p*-arsanilic acid (*p*-ASA) in environmental and water matrices represent a complex challenge for public health and environmental monitoring, requiring effective remediation and trace-level quantification technologies. In this context, the present work developed methodologies for the removal and quantification of *p*-ASA through the use of advanced materials and high-sensitivity instrumentation, respectively. To evaluate the removal of *p*-ASA, the use of the metal-organic framework UiO-66 showed high adsorptive efficiency (~94%) across a wide pH range, with a maximum adsorption capacity of 542.6 mg g⁻¹. The process, modeled by Avrami fractional order kinetics and Langmuir isotherms, proved to be robust in raw and treated waters from three water treatment stations in Porto Alegre (Moinhos de Vento, Menino Deus, and São João) collected in July 2024, maintaining removal efficiencies between 86–91%. Furthermore, the development of an analytical methodology using Chemical Vapor Generation coupled with Microwave-Induced Plasma Optical Emission Spectrometry (CVG-MIP OES) exhibited high sensitivity for total As quantification. The method employed chemical vapor generation reaction solutions of 1.0% (w/v) NaBH₄ and 1.0 mol L⁻¹ de HCl at a wavelength of 228.812 nm. This configuration allowed for a limit of detection (LOD) of 3,396 µg L⁻¹ and a coefficient of determination of 0.9955, in compliance with current potability limits for As (10 µg L⁻¹). Additionally, the pre-reduction step with thiourea (2.0% w/v in 1.0 mol L⁻¹ HCl) for 1 hour was established for the conversion of all inorganic arsenic to As(III). To ensure the quantification of total As in matrices containing *p*-ASA, photodegradation by UV-C irradiation proved promising in sample preparation, promoting the efficient cleavage of As-C bonds with a conversion rate to iAs exceeding 85% in just 15 minutes. The efficiency of the methodology was validated in the context of natural and potable waters, maintaining its performance even in the presence of matrices. Thus, the present work consolidated a remediation strategy using UiO-66 as a highly efficient material and proposed UV-C photodegradation as an effective methodology for the conversion of *p*-ASA into inorganic As, enabling its subsequent quantification via CVG-MIP OES.

Keywords: Arsenic; *p*-ASA; UiO-66; CVG-MIP OES, photodegradation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Mecanismo de biotransformação do iAs. Adaptado de Roy et al. ⁴⁹	6
Figura 2. Ciclo biogeoquímico do As. Imagem de autoria de Sevak et al. ⁸⁰	11
Figura 3. Série de Zr-MOFs (UiO-66, 67 e 68) e sua estrutura frente aos diferentes ligantes orgânicos. Adaptado de Cavka et al. ¹¹⁵	16
Figura 4. Fenômeno da incidência de raios X sob uma amostra sólida.	20
Figura 5. Classificação IUPAC para as isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ . adaptado de Donohue et al. ¹⁴²	23
Figura 6. Esquema representativo da MPT. Adaptado de Yang et al. ¹⁵⁶	27
Figura 7. Representação da cavidade de Hammer e da íris ressonante utilizado em equipamento comercial. Adaptado de Agilent Technologies.....	29
Figura 8. Energias de ionização (eV) em função do número atômico (Z). Em vermelho, destacam-se As, Sb e Hg, elementos usualmente determinados por CVG.....	30
Figura 9. Reações químicas para formação de AsH ₃ . Adaptado de D’Ulivo.(166).....	33
Figura 10. (a) Efeito do pH na formação de espécies e (b) fotodegradação do p-ASA. Adaptado de Xu et al. ¹⁷²	37
Figura 11. Mapa de localização das ETAs do município de Porto Alegre/RS. Em azul, destacam-se os pontos de coleta de água bruta e potável utilizados no estudo. Fonte: Adaptado de DMAE.	41
Figura 12. Fluxograma experimental para o estudo de adsorção de p-ASA utilizando UiO-66: (a) avaliação da influência do pH (4,0 a 8,0); (b) ensaios de isotermas de adsorção (5 a 185 mg L ⁻¹); (c) estudo cinético (1 a 240 min); (d) avaliação da seletividade na presença de interferentes iônicos e orgânicos; (e) aplicação em matrizes reais de água naturais e potáveis	50
Figura 13. Desenho esquemático das diferentes configurações do sistema MSIS de introdução de amostra avaliadas neste trabalho.	52
Figura 14. Difratoograma de raios X do UiO-66: padrão teórico (vermelho) e material sintetizado (azul). O destaque no canto superior apresenta uma ampliação da região entre 20° e 29°, evidenciando o pico bem definido em ~25,8°.	55
Figura 15. Micrografias de MEV do UiO-66. Barra de escala: (a) 1 µm e (b) 200 nm. 56	
Figura 16. Distribuição do diâmetro hidrodinâmico do UiO-66 dispersas em H ₂ O (linha vermelha) e em solução de Triton X-100 3% (v/v) (linha azul).....	57

Figura 17. Isotermas de adsorção (azul) e dessorção(laranja) de N ₂ a 77 K para o UiO-66. O destaque no canto inferior apresenta uma ampliação (região entre 0,4 e 0,9 P P ₀ ⁻¹)	59
Figura 18. Curva termogravimétrica (TGA) e termogravimétrica derivada (DTG) do UiO-66, obtidas sob fluxo dinâmico de nitrogênio (40 mL min ⁻¹) e taxa de aquecimento de 10 °C min ⁻¹ no intervalo de 25 a 900 °C.	60
Figura 19. Distribuição do potencial Zeta para o UiO-66. A região sombreada em vermelho indica a faixa de instabilidade coloidal (± 30 mV)	62
Figura 20. Influência do pH (4,0 – 8,0) no perfil espectral de absorção do <i>p</i> -ASA, com destaque para a banda característica em 253 nm.	64
Figura 21. Efeito do pH na adsorção de <i>p</i> -ASA pelo UiO-66. Condições experimentais: 5 mg de adsorvente, 5 mL de solução de <i>p</i> -ASA 100 mg L ⁻¹ e tempo de contato de 90 min.	65
Figura 22. Difratogramas do UiO-66 na sua forma original (azul) e após tratamento com a meios aquoso de pH 4,0 (laranja) e 8,0 (verde) por 90 minutos.	66
Figura 23. Ajuste não linear dos modelos de isotermas de Langmuir (azul) e Freundlich (vermelho) aos dados experimentais de adsorção de <i>p</i> -ASA pelo UiO-66. Condições experimentais: 5 mg de adsorvente, 5 mL de solução de <i>p</i> -ASA e tempo de contato de 20h.	68
Figura 24. Espectros de FTIR do UiO-66 antes (linha azul) e após à adsorção de <i>p</i> -ASA (linha vermelha).	70
Figura 25. Ajuste não linear aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (vermelho), pseudo-segunda ordem (azul) e ordem fracionária de Avrami (verde) aos dados experimentais de adsorção de <i>p</i> -ASA pelo UiO-66. A figura interna representa o intervalo de adsorção entre 1 à 15 min. Condições experimentais: 5 mg de adsorvente, 5 mL de solução contendo 75 mg L ⁻¹ de <i>p</i> -ASA.	72
Figura 26. Avaliação da eficiência de adsorção de <i>p</i> -ASA pelo UiO-66 na presença de íons concomitantes. Condições experimentais: 5mg de UiO-66, 5mL de solução de <i>p</i> -ASA 100 mg L ⁻¹ e tempo de adsorção de 45 min.	74
Figura 27. Avaliação da eficiência de adsorção de <i>p</i> -ASA pelo UiO-66 na presença de fontes de carbono. Condições experimentais: 5mg de UiO-66, 5mL de solução de <i>p</i> -ASA 100 mg L ⁻¹ e tempo de adsorção de 45 min.	75
Figura 28. Avaliação da eficiência de adsorção de <i>p</i> -ASA pelo UiO-66 em matrizes de águas naturais e potáveis provenientes das diferentes ETAs (MV, MD e SJ). Condições	

experimentais: 5 mg de UiO-66, 5 mL de solução matriz fortificada com p-ASA 100 mg L ⁻¹ , tempo de adsorção de 45 min.....	78
Figura 29. Avaliação da resposta analítica entre os sistemas 1, 2 e 3 para a determinação de As por CVG-MIP OES.....	82
Figura 30. Efeito da concentração de NaBH ₄ sobre a intensidade de As empregando o sistema MSIS. (n=3).....	84
Figura 31. Variação da intensidade do sinal em função da concentração de HCl.	86
Figura 32. Curvas de calibração para as diferentes linhas de emissão de As. Em destaque mostra a faixa linear em baixas concentrações (0 a 1 µg L ⁻¹), evidenciando o intercepto das curvas no eixo y.....	87
Figura 33. Avaliação da eficiência de diferentes agentes redutores na conversão de As(V) para As(III). As linhas horizontais indicam os sinais referência para soluções de As(III) e As(V) sem tratamento. Condições: (A) L-cisteína 2% (m/v) em HCl 0,10 mol L ⁻¹ ; (B) L-cisteína 0,5% (m/v) em HCl 0,25 mol L ⁻¹ ; (C) KI 0,50% (m/v) + ácido ascórbico 2,0% (m/v) em HCl 1,00 mol L ⁻¹ ; (D) Tiourea 2,0% (m/v) + ácido ascórbico 1,0% (m/v) em HCl 1,00 mol L ⁻¹ ; (E) Tiourea 2,0% (m/v) em HCl 1,00 mol L ⁻¹ . Tempo de pré-redução: 1h.	89
Figura 34. Efeito das condições reacionais para a fotodegradação do p-ASA. Condições experimentais: (A) UV em pH 2,0; (B) UV em pH 2,0 com H ₂ O ₂ 0,5 mol L ⁻¹ ; (C) UV em pH 11,0; (D) UV em pH 11,0 com H ₂ O ₂ 0,5 mol L ⁻¹	92
Figura 35. Efeito da concentração de H ₂ O ₂ para formação de AsH ₃ . Em destaque (quadro interno) corresponde a região de 0 a 0,005 mol L ⁻¹ de H ₂ O ₂	93
Figura 36. Avaliação da eficiência de diferentes métodos de preparo de amostra do p-ASA para determinação de As total via CVG-MIP OES.....	94
Figura 37. Avaliação da cinética de fotodegradação do p-ASA e geração de AsH ₃ em função do tempo de exposição à irradiação UV-C.	95
Figura 38. Avaliação da influência da matriz na fotodegradação de p-ASA em amostras de águas naturais (barra amarela) e potáveis (barra azul) proveniente das diferentes ETAs.	96

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades e fórmulas estruturais dos compostos organoarsênicos de uso veterinário.....	8
Tabela 2. Exemplos de SBU para construção de MOFs. Adaptado da referência. ¹¹⁴	15
Tabela 3. Parâmetros de adsorção de compostos organoarsênicos utilizando diferentes MOFs relatados na literatura recente.....	18
Tabela 4. Condições operacionais do sistema convencional e do MSIS	45
Tabela 5. Parâmetros instrumentais e condições reacionais avaliados na otimização do sistema MSIS para a determinação de As.....	51
Tabela 6. Diâmetros hidrodinâmicos e PDI do UiO-66 obtidos por DLS em diferentes meios dispersantes.	58
Tabela 7. Propriedades texturais do UiO-66.....	60
Tabela 8. Intervalos de temperatura, perda de massa e atribuições dos eventos térmicos obtidos por TGA para a UiO-66.	61
Tabela 9. Parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich para a adsorção de p-ASA pelo UiO-66, obtidos a partir dos dados experimentais.	68
Tabela 10. Parâmetros obtidos pelos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e de Avrami para a adsorção de p-ASA pelo UiO-66.	72
Tabela 11. Comparação da eficiência de remoção de p-ASA por meio das técnicas de UV-Vis e GF AAS.	80
Tabela 12. Parâmetros de fluxos reacionais das configurações do MSIS para determinação de As.....	81
Tabela 14. Parâmetros analíticos para a determinação de As em diferentes linhas de emissão.	88

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1. Fórmula da Lei de Bragg	20
Equação 2. Equação de Stokes-Einsten.....	22
Equação 3. Equação de Brunauer, Emmett e Teller	23
Equação 4. Cálculo para determinação da taxa de adsorção de contaminante	47
Equação 5. Equação de Langmuir	47
Equação 6. Equação de Freundlich	47
Equação 7. Equação de Pseudo-Primeira Ordem.....	48
Equação 8. Equação de Pseudo-Segunda Ordem.....	48
Equação 9. Equação da Ordem Fracionária de Avrami	48
Equação 10. Cálculo de SBR	53
Equação 11. Cálculo de BEC	53
Equação 12. Cálculo de LD	53

LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

AS3MT – Arsênio metiltransferase

AsB – Arsenobetaina, do inglês, “*Arsenobetaine*”

AsL – Arsenolipídeos, do inglês, “*Arsenolipids*”

AsS – Arsenoaçúcares, do inglês, “*Arsenosugars*”

As-C – Ligação As-carbono

ATP – Adenosina trifosfato

BDC – Benzenodicarboxilato, do inglês, “*Benzenedicarboxylate*”

BET – Brunauer, Emmett e Teller

BPDC – Bifenildicarboxilato, do inglês, “*Biphenyldicarboxylate*”

CAR – Carbasone

CCDC – do inglês, “*Cambridge Crystallographic Data Centre*”

COD – do inglês, “*Crystallography Open Database*”

CVG - Geração Química de Vapor, do inglês, “*Chemical Vapour*”

CVG-MIP OES - Geração Química de Vapor acoplada à Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Microondas, do inglês, “*Chemical Vapour Generation coupled to Microwave Induced Plasma Optical Emission Spectrometry*”

DLS – Espelhamento de Luz Dinâmico, do inglês, “*Dynamic Light Scattering*”

DMAA(III) – Ácido dimetilarsenioso, do inglês, “*Dimethylarsenious acid*”

DMAA(V) – Ácido dimetilarsônico, do inglês, “*Dimethylarsonic acid*”

DMAE – Departamento Municipal de Água e Esgotos

DRX – Difração de Raios X

ETA – Estações de Tratamento de Água

EXAFS – Estrutura Fina de Absorção de Raios X Estendida, do inglês, “*Extended X-ray Absorption Fine Structure*”

FT IR – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier, do inglês, “*Fourier-Transform Infrared*”

GC MS – Cromatografia a Gás acoplado a Espectrometria de Massas, do inglês, “*Gas Chromatography coupled Mass Spectrometry*”

GF AAS – Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite, do inglês, “*Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*”

HG – Geração de Hidretos, do inglês, “*Hydride Generation*”

IARC - Agência Internacional de Pesquisa em Câncer, do inglês, “*International Agency for Research on Cancer*”

ICP-MS – Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado, do inglês, “*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*”

iAs – Arsênio inorgânico, do inglês, “*Inorganic arsenic*”

IUPAC - União Internacional de Química Pura e Aplicada, do inglês, “*International Union of Pure and Applied Chemistry*”

KL – constante de Langmuir

LD – Limites de Detecção

MD – Menino Deus

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MMAA(III) – Ácido monometilarsenioso, do inglês, “*Monomethylarsenious acid*”

MMAA(V) – Ácido monometilarsônico, do inglês, “*Monomethylarsonic acid*”

MSMA – Metilarsenato monossódico, do inglês, “*Monosodium methylarsenate*”

MOF – Estrutura metal-orgânica, do inglês, “*Metal-Organic Framework*”

MPT – Tocha de Plasma Induzido por Micro-ondas, do inglês, “*Microwave Plasma Torch*”

MV – Moinhos de Vento

MWAD – Digestão ácida assistida por micro-ondas, do inglês, “*Microwave Acid Digestion*”

NIT – Nitarsone

ODS – Objetivos de Desenvolvimento Sustentável

OMS – Organização Mundial de Saúde

ONU – Organização das Nações Unidas

PAA – Ácido fenilarsônico, do inglês, “*Phenylarsonic acid*”

PdI – Índice de polidispersidade, do inglês, “*Polydispersity Index*”

POA - Processos Oxidativos Avançados

p-ASA – Ácido *p*-arsanílico, do inglês, “*p-arsanilic acid*”

pKa – Constante de acidez

q_e – capacidade de equilíbrio

q_{máx} – capacidade máxima de adsorção

R² – coeficiente de determinação

ROX – Roxarsone

S_{BET} – Área superficial específica

SBU – Unidade de construção secundária, do inglês, “*Secondary Building Unit*”

SJ – São João

TPDC – Terfenildicarboxilato, do inglês, “*Terphenyldicarboxylate*”

UV – radiação ultravioleta

UV-Vis – Espectrofotometria de absorção molecular na região no ultravioleta

V_μ – Volume de poros

LISTA DE SIMBOLOS

As – Arsênio

As(III) – Arsenito, ou arsênio trivalente

As(V) – Arsenato, ou arsênio pentavalente

AsO₄³⁻ – Arsenato

F⁻ – Íon fluoreto

H₂O₂ – Peróxido de Hidrogênio

Mg²⁺ – Íon Magnésio

N₂ – Nitrogênio gasoso

Na⁺ – Íon Sódio

NaBH₄ – Tetrahidroborato de sódio

O₃ – Ozônio

PO₄³⁻ – Fosfato

Zr – Zircônio

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	4
2.1. Objetivo geral.....	4
2.2. Objetivos específicos.....	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1. Arsênio	5
3.2. Compostos organoarsênicos no setor veterinário	7
3.3. Remediação de matrizes aquosas contaminadas com <i>p</i> -ASA.....	11
3.4. <i>Metal-Organic Frameworks (MOFs)</i>	14
3.5. UiO-66	18
3.6. Técnicas de caracterização estrutural	19
3.6.1. Determinação da cristalinidade por DRX	19
3.6.2. Determinação da morfologia por MEV	21
3.6.3. Determinação das propriedades hidrodinâmica por DLS e Potencial Zeta.....	21
3.6.4. Determinação das propriedades texturais pelas isotermas de adsorção e dessorção de N ₂	22
3.6.5. Determinação das propriedades térmicas por TGA	24
3.7. Técnicas analíticas para determinação de As em matrizes aquosas.....	25
3.8. MIP OES	27
3.9. Geração química de vapor (CVG)	31
3.10. Técnicas de preparo de amostra para espécies orgânicas de As	34
4. MATERIAIS E MÉTODOS	39
4.1. Reagentes e soluções	39
4.2. Amostras.....	40
4.3. Instrumentação	41
4.4. Avaliação da potencialidade do UiO-66 na adsorção de <i>p</i>-ASA em amostras de águas brutas e potáveis	46
4.4.1. Síntese e caracterização do UiO-66	46
4.4.2. Avaliação da eficiência de adsorção do UiO-66.....	46
4.5. Desenvolvimento de uma metodologia para determinação de As total por CVG-MIP OES	51
4.5.1. Otimização das condições instrumentais e reacionais.....	51
4.5.2. Avaliação da etapa de pré-redução.....	53
4.5.3. Avaliação da fotodegradação do <i>p</i> -ASA	53
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	55

5.1. Avaliação da potencialidade do UiO-66 na adsorção de <i>p</i>-ASA em amostras de água naturais e potáveis	55
5.1.1. Caracterização do UiO-66.....	55
5.1.2. Avaliação do efeito do pH na adsorção de <i>p</i> -ASA	62
5.1.3. Estudo das isotermas de adsorção.....	67
5.1.4. Estudo da cinética de adsorção.....	71
5.1.5. Estudo da influência de íons concomitantes no processo adsorptivo	73
5.1.6. Adsorção de <i>p</i> -ASA em águas naturais e potáveis	77
5.1.7. Avaliação da estabilidade e ciclos de reuso do UiO-66.....	80
5.2. Desenvolvimento de uma metodologia para determinação de As total por CVG-MIP OES	81
5.2.1. Avaliação do sistema de introdução de amostra.....	81
5.2.2. Otimização da concentração de NaBH ₄	83
5.2.3. Otimização da concentração de HCl	85
5.2.4. Avaliação do comprimento de onda	86
5.2.5. Avaliação da etapa de pré-redução.....	88
5.2.6. Avaliação da fotodegradação do <i>p</i> -ASA como etapa de preparo de amostra	91
5.2.7. Fotodegradação do <i>p</i> -ASA em amostras de águas naturais e potáveis.....	95
6. CONCLUSÃO.....	97
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	99
APÊNDICE.....	115
ANEXO.....	118

1. INTRODUÇÃO

O arsênio (As) é um elemento químico onipresente na crosta terrestre, reconhecido por seu potencial tóxico e carcinogênico em humanos e animais. A principal via de exposição humana ao As ocorre por meio da ingestão de água contaminada, alimentos e contato com áreas contaminadas.¹⁻³ A exposição crônica ao As está associada à manifestações dermatológicas graves, como hiperqueratose, discromias e câncer de pele.^{2,4} Além disso, há aumento do risco de neoplasias em órgãos como bexiga, pulmão, fígado, rins e próstata.^{3,5} Evidências também indicam que a exposição durante a gestação pode resultar em complicações como abortos espontâneos, restrição do crescimento fetal e parto prematuro.⁶

O potencial toxicológico do As está diretamente relacionado à sua concentração e à forma química em que se apresenta no meio ambiente. As espécies químicas de As podem ser encontradas tanto em formas orgânicas quanto inorgânicas, derivadas de fontes naturais ou de atividades antropogênicas.⁷ Entre essas formas, as espécies inorgânicas de As, especialmente o arsenito (arsênio trivalente, As(III)) e o arsenato (arsênio pentavalente, As(V)), são reconhecidas por sua elevada toxicidade.^{2,8,9} A literatura aponta que o As(III) pode ser até 100 vezes mais tóxico que as formas orgânicas, devido à sua maior reatividade e facilidade de atravessar membranas celulares.¹⁰ Adicionalmente, a Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC) classifica essas espécies inorgânicas de As como carcinógenos do Grupo I.¹¹ Essa classificação reforça a necessidade de monitoramento e controle de fontes de contaminações humana ao As.

Em decorrência dos graves riscos à saúde humana associados à exposição ao As, órgãos reguladores estabeleceram legislações para garantir o consumo seguro de água potável. A Organização Mundial da Saúde (OMS) recomenda um limite máximo de 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ de As total em água destinada ao consumo humano.¹² Em consonância com essas diretrizes internacionais, a legislação brasileira, por meio da Portaria GM/MS nº 888/2021, adota este mesmo valor como padrão de potabilidade.¹³ O cumprimento destas normas através de tecnologias de tratamento e monitoramento contínuo de águas naturais e potáveis entram em acordo com os 17 Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) da Organização das Nações Unidas (ONU), especialmente a ODS 3 (Saúde e Bem-Estar), ODS 6 (Água Potável e Saneamento) e ODS 14 (Vida na Água), que visam garantir o acesso universal à água potável livre de contaminantes e proteção dos ecossistemas aquáticos.¹⁴

Apesar do rigor normativo estabelecido pelas agências reguladoras, persistem desafios relacionados à potabilidade das fontes de abastecimento de água, em virtude de contaminações de origem antropogênica, especialmente pela atividade pecuária.^{7,15,16} Neste setor, compostos organoarsênicos, como o ácido *p*-arsanílico (*p*-ASA), constituem uma classe relevante de insumos veterinários utilizados, principalmente, para controle de infecções parasitárias intestinais, como a coccidiose, promovendo ganho de peso e aceleração no crescimento animal.^{17,18} No entanto, a limitada metabolização destas substâncias pelo organismo animal evidencia uma problemática ambiental. Estima-se que cerca de 90% do composto ingerido seja excretado de forma inalterada no esterco.¹⁹ Posteriormente, esses resíduos podem ser transportados para matrizes ambientais próximas a áreas de intensa atividade pecuária.^{15,20} Adicionalmente, embora os compostos organoarsênicos apresentem uma toxicidade direta menor para os seres humanos, eles podem ser convertidos em espécies inorgânicas de As por meio de processos bióticos e abióticos.²¹⁻²³

A incidência de *p*-ASA em recursos hídricos tem impulsionado o desenvolvimento de estratégias avançadas de remediação, visando mitigar os riscos associados à acumulação ambiental deste composto.²⁴⁻²⁷ Neste contexto, os *metal-organic frameworks* (MOFs) têm se destacado como materiais promissores para a remoção de espécies orgânicas e inorgânicas de As, principalmente, em matrizes ambientais.²⁸⁻³⁰ Sua estrutura tridimensional, aliada a uma vasta área superficial específica e porosidade ajustável, disponibiliza uma elevada densidade de sítios ativos acessíveis para o processo adsorptivo, característica fundamental para garantir a captura eficiente tanto de espécies inorgânicas de As quanto de compostos organoarsênicos.

Dentre essa classe de materiais avançados, o UiO-66 destaca-se pela sua robustez estrutural e estabilidade química frente a diferentes condições de pH.³¹ A eficiência deste material é atribuída, primordialmente, à forte afinidade química entre os *clusters* de zircônio (Zr) e as espécies de As. A formação de complexos de superfície estáveis do tipo Zr–O–As constitui o mecanismo determinante para a alta seletividade e desempenho na remoção de *p*-ASA.³²

Paralelamente à problemática da remediação, a quantificação de As total em nível traço representa um desafio inerente ao monitoramento ambiental. O rigor das legislações vigentes de potabilidade de água exige o emprego de técnicas analíticas de elevada sensibilidade.^{7,33} Neste sentido, a Geração Química de Vapor acoplada à Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Microondas (CVG-MIP

OES) destaca-se como uma alternativa, oferecendo alta sensibilidade e baixo custo operacional para a determinação de As total.³⁴⁻³⁶

No entanto, a aplicação desta técnica enfrenta limitações na quantificação de As decorrentes da presença de espécies organoarsenicais, como o *p*-ASA.³⁷⁻³⁹ A elevada estabilidade química da ligação As-carbono (As-C) confere a estes compostos uma relativa inércia à reação de redução, inibindo a formação dos hidretos voláteis necessários para a quantificação de As em nível traço. Nesse sentido, a fotodegradação de compostos organoarsênicos surge como uma alternativa de pré-tratamento para a quantificação de As total. O processo baseia-se no uso de radiação ultravioleta com a subsequente clivagem da estrutura orgânica e formação de espécies reativas, convertendo as espécies organoarsênicas em As inorgânico.⁴⁰⁻⁴³ Essa transformação é crítica para garantir que todo o conteúdo de As da amostra esteja em uma forma quimicamente ativa para a CVG.

Nesse contexto, o presente trabalho se divide em duas linhas de atuação, cada uma discutida em seus respectivos capítulos. No primeiro momento, foi avaliado o uso da UiO-66, como uma alternativa para adsorção de *p*-ASA no tratamento de águas naturais e potáveis. Nesse capítulo serão discutidos os resultados relativos à síntese e caracterização do UiO-66, além do estudo de eficiência de adsorção com avaliação da cinética, modelos de isothermas e principais interferentes. Em seguida, foi desenvolvida uma metodologia para determinação de As total em matrizes aquosas contaminadas com *p*-ASA, utilizando a CVG-MIP OES. Neste estudo, foi realizada a otimização das condições experimentais, com ênfase nos parâmetros instrumentais e reacionais relevantes para a posterior determinação de As total em matrizes aquosas. Adicionalmente, foi avaliada a etapa de preparo da amostra adequada para converter a espécie de *p*-ASA em uma forma adequada para a análise subsequente de As por CVG-MIP OES.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Investigar a aplicabilidade do Metal-Organic Framework UiO-66 como material adsorvente para a remoção de *p*-ASA em matrizes aquosas, bem como desenvolver e otimizar uma metodologia analítica baseada em CVG-MIP OES para a determinação de arsênio total em amostras contaminadas.

2.2. Objetivos específicos

2.2.1. Avaliação da potencialidade do UiO-66 na adsorção de *p*-ASA em amostras de água naturais e potáveis

- i. Avaliar o desempenho de remoção do *p*-ASA pelo adsorvente UiO-66;
- ii. Elucidar os mecanismos de adsorção por meio do ajuste aos modelos cinéticos e de isotermas, determinando os respectivos parâmetros físico-químicos envolvidos no processo;
- iii. Examinar a seletividade do método frente à presença de íons concomitantes e estimar o efeito de matriz em amostras de águas brutas e potáveis.

2.2.2. Desenvolvimento de uma metodologia para determinação de As total por CVG-MIP OES

- i. Otimizar as condições instrumentais e reacionais para a quantificação de As total pela técnica de CVG-MIP OES;
- ii. Estabelecer condição eficiente de pré-redução para conversão total do As em As(III);
- iii. Avaliar a fotodegradação do *p*-ASA, como uma estratégia de preparo de amostras, permitindo a posterior quantificação de iAs liberado em amostras de águas brutas e potáveis.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Arsênio

O As é classificado como um metaloide devido às suas propriedades físico-químicas intermediárias entre metais e não-metais. Esta característica confere ao elemento a capacidade de realizar ligações de caráter tanto metálico quanto covalente. Essa versatilidade química permite a ocorrência do As em diferentes estados de oxidação (-3, 0, +3 e +5), fator determinante para a sua reatividade, distribuição e mobilidade em matrizes ambientais e biológicas.

A mobilidade do As no meio ambiente está relacionada com fatores físico-químicos, incluindo o potencial de oxirredução, pH e a presença de matéria orgânica e frações minerais, como os óxidos de ferro.⁴⁴⁻⁴⁶ A mobilidade do As(III) é geralmente maior do que a do As(V), pois As(III) apresenta menor afinidade por minerais de ferro e outros adsorventes naturais, sendo mais facilmente lixiviado para águas subterrâneas. Em contraste, As(V) tende a ser mais fortemente adsorvido a óxidos de ferro e manganês, reduzindo sua mobilidade em ambientes oxidados, e geralmente mais aerados.

Além de influenciar a mobilidade ambiental, as espécies de As inorgânico determinam rotas biológicas e perfis toxicológicos distintos. O As(III), em virtude de sua elevada afinidade com os grupos tióis (-SH), interagem diretamente com resíduos de aminoácidos sulfurados presentes em proteínas e enzimas celulares. Esse mecanismo é capaz de inibir a atividade enzimática ou alterar a conformação nativa dessas macromoléculas, resultando no bloqueio de funções biológicas essenciais.^{10,47} Em contrapartida, o As(V) atua por meio de mimetismo químico. Devido à semelhança estrutural e eletrônica entre os ânions arsenato (AsO_4^{3-}) e fosfato (PO_4^{3-}), o As(V) substitui o fosfato na formação de adenosina trifosfato (ATP). Esse processo gera o ADP-arsenato, um composto instável que é rapidamente hidrolisado, desacoplando a síntese de ATP e comprometendo a produção energética celular.^{2,10}

Após a ingestão por mamíferos, o As(V) é rapidamente reduzido a As(III) no sangue e tecidos, em um processo mediado pela glutatona e enzimas redutases. Essa etapa é fundamental para subsequente metilação, que ocorre primordialmente no fígado, sob catálise da enzima arsênio metiltransferase (AS3MT). Durante esse ciclo, o As(III) é metilado para formar o ácido monometilarsenioso (MMA(III)), que pode ser oxidado a ácido monometilarsênico (MMA(V)) ou seguir a metilação até o ácido dimetilarsenioso (DMA(III)) e sua respectiva forma pentavalente, o ácido dimetilarsínico (DMA(V)).^{48,49}

Embora as espécies pentavalentes metiladas sejam menos reativas e facilitadoras de remoção metabólica via excreção urinária, os intermediários trivalentes apresentam elevada toxicidade e reatividade, desempenhando um papel central nos riscos toxicológicos associada ao As. A Figura 1 apresenta um esquema da rota metabólica e de metilação do iAs.

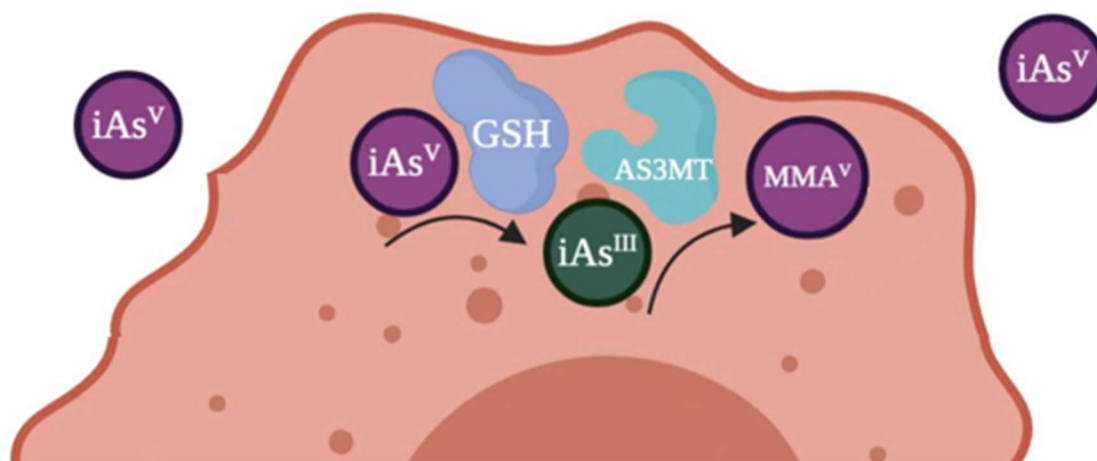


Figura 1. Mecanismo de biotransformação do iAs. Adaptado de Roy et al.⁴⁹

Além das espécies metiladas de As, os compostos organoarsênicos provenientes da alimentação e consumo de água contaminada, como a arsenobetaina (AsB), arsenolipídeos (AsL) e arsenoaçúcares (AsS) apresentam rotas metabólicas distintas influenciadas por suas propriedades físico-químicas. A AsB destaca-se por sua elevada estabilidade química e rápida excreção renal de forma inalterada, embora a microbiota intestinal possa degradá-la a iAs via desmetilação, o que aumenta sua retenção biológica e potencial toxicidade.^{50,51} Os AsL apresentam caráter lipofílico, propriedade que facilita sua permeabilidade através das membranas celulares e ampla distribuição nos tecidos corporais, resultando em uma cinética de excreção urinária mais lenta quando comparada às espécies hidrossolúveis.⁵²⁻⁵⁴ Os AsS apresentam estabilidade no trato gastrointestinal superior, mas são suscetíveis à hidrólise parcial e desmetilação mediada pela microbiota intestinal. Após a absorção, esses compostos são transportados ao fígado, onde ocorre a metabolização em DMA para posterior excreção pela via urinária.^{55,56} Embora essas espécies orgânicas possuam baixa toxicidade direta, seu monitoramento é essencial, visto que a eficiência de sua conversão em metabólitos reativos depende da estrutura química, de fatores genéticos e da composição da microbiota do hospedeiro.

Além das estruturas resultantes de biotransformações biológicas, os compostos organoarsênicos possuem uma relevante origem antropogênica. Historicamente,

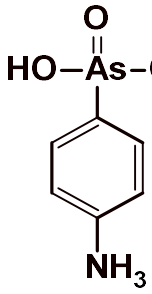
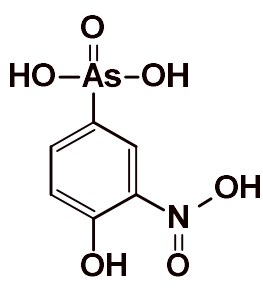
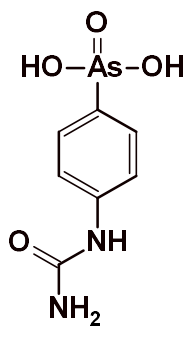
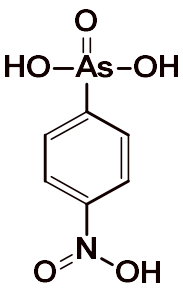
substâncias como o metilarsenato monossódico (MSMA) e o ácido cacodílico foram amplamente empregadas como herbicidas em culturas não alimentares, como as plantações de algodão. Nos Estados Unidos, por exemplo, o consumo comercial de MSMA alcançou 1.361.000 kg antes de sua proibição pela Agência de Proteção Ambiental (USEPA) em 2014.⁵⁷ A literatura destaca que, após a aplicação, o MSMA é rapidamente adsorvido pelo solo, apresentando baixa mobilidade vertical, contudo, ele pode sofrer transformação microbiana em espécies mais tóxicas, como o iAs, o que eleva o risco ambiental a longo prazo.⁵⁸ Atualmente, esses compostos são reconhecidos como contaminantes persistentes, somando-se aos organoarsênicos utilizados no setor veterinário, que constituem uma classe distinta de poluentes emergentes no meio ambiente.

3.2. Compostos organoarsênicos no setor veterinário

Historicamente, os compostos organoarsênicos foram empregados como recursos estratégicos para o incremento produtivo e nutricional no setor pecuário, com destaque na avicultura e suinocultura.^{17,18,59}

Entre os aditivos mais proeminentes destacam-se o ácido 4-aminofenilarsônico (ácido *p*-arsanílico, *p*-ASA), ácido 4-hidroxi-3-nitrofenilarsônico (roxarsone, ROX), ácido 4-carbamoilaminofenilarsônico (carbasone, CAR) e ácido 4-nitrofenilarsônico (nitarsona, NIT), cujas estruturas estão apresentadas na Tabela 1. Sob o aspecto estrutural, essas moléculas são derivados funcionalizados do ácido fenilarsônico (PA), cujas substituições nos anéis aromáticos conferem propriedades farmacológicas específicas para a quimioprofilaxia de parasitoses intestinais. No setor produtivo de aves, o uso desta classe de fármaco é estratégico, pois estimula o ganho de peso e incrementa a pigmentação tecidual dos animais.

Tabela 1. Propriedades e fórmulas estruturais dos compostos organoarsênicos de uso veterinário.

Composto	<i>p</i> -ASA	ROX	CAR	NIT
Fórmula molecular	C ₆ H ₈ AsNO ₃	C ₆ H ₆ AsNO ₆	C ₇ H ₉ AsN ₂ O ₄	C ₆ H ₆ AsNO ₅
Fórmula estrutural				
Peso atômico (g/mol)	217,05	263,04	260,08	247,04
Percentagem de As (m/m, %)	34,6	28,5	28,8	30,4

Embora a toxicidade dessas formas orgânicas seja significativamente inferior à das espécies inorgânicas, sua aplicação extensiva na pecuária introduz riscos químicos latentes que transcendem a periculosidade direta dos organoarsênicos. A síntese industrial de compostos como ROX e *p*-ASA pode resultar na persistência de níveis residuais de iAs como subproduto do processo. Desta forma, o uso desses medicamentos em larga escala atua como um vetor crítico de contaminação, introduzindo a cadeia produtiva espécies altamente tóxicas de As.⁶⁰

Yao e colaboradores⁶⁰ avaliaram a ocorrência de espécies orgânicas e inorgânicas de As em rações animais. A análise de 146 amostras revelou que 25,4% continham organoarsênicos, com concentrações médias de ROX e *p*-ASA de 7,0 e 21,2 mg kg⁻¹, respectivamente. Um aspecto relevante do estudo foi a detecção persistente de outras espécies químicas de As, com valores médios de As total 12,5 e 23,8 mg kg⁻¹, respectivamente, para as amostras contendo ROX e *p*-ASA. Adicionalmente, o estudo confirmou que tanto a ROX quanto as impurezas inorgânicas apresentam estabilidade química durante o período de estocagem dos produtos. Tais resultados evidenciam que a contaminação inorgânica em rações é uma consequência direta do uso de aditivos organoarsênicos de baixa pureza, reforçando os riscos iminentes associados ao uso desses compostos na cadeia produtiva.

Além dos riscos associados à presença de outras formas químicas de As em rações animais, a estabilidade e o destino metabólico desses contaminantes também são

objetos de estudo. Gupta e colaboradores¹⁹ realizaram um balanço de massa para investigação do destino do As proveniente da suplementação de ROX nas amostras de frango de duas linhagens comerciais. Os frangos foram alimentados com dietas contendo 14,24 mg kg⁻¹ de As por 28 dias. O estudo determinou que a recuperação de As no esterco animal variou entre 86% e 108% no período de crescimento, fornecendo evidência quantitativa de que o As é excretado quase integralmente, sem retenção no organismo das aves.

Contudo, o risco ambiental dos organoarsênicos intensifica-se na etapa de destinação dos resíduos avícolas. Embora o uso de dejetos de aves seja uma prática consolidada e valorizada pelo elevado teor de nutrientes essenciais à ciclagem em sistemas agrícolas⁶¹, essa matriz orgânica atua simultaneamente como um reservatório crítico de contaminantes.^{15,62} No solo, os compostos organoarsênicos são suscetíveis a processos de transformações químicas mediados por vias bióticas (metabolismo microbiano) e abióticas (fotodegradação e hidrólise).^{63,64} Esses mecanismos promovem a clivagem das ligações C-As, resultando na mineralização do As e na sua conversão para espécies mais tóxicas como, por exemplo, iAs.

A cinética dessa transformação é catalisada por variáveis ambientais críticas, incluindo o teor de umidade⁶⁵, a temperatura^{66,67}, a atividade microbiana^{68,69} e a exposição à radiação solar.⁷⁰ Sob essas condições, o iAs torna-se altamente suscetível ao transporte hídrico.⁷ Devido à sua maior mobilidade geoquímica, as espécies inorgânicas de As são prontamente mobilizadas durante eventos de precipitação, sendo translocadas para matrizes aquáticas via escoamento superficial ou lixiviação vertical, podendo atingir lençóis freáticos e aquíferos adjacentes.⁷¹⁻⁷³

Estudos comparativos demonstram que solos e águas superficiais em zonas de produção de pecuária intensiva apresentam concentrações de As significativamente superior a áreas agrícolas sem atividade de pecuária intensiva. D'angelo e colaboradores⁷⁴ evidenciaram que o uso de resíduo avícola (contendo entre 1 à 44 mg kg⁻¹ de As total) eleva a fração biodisponível de compostos de As no solo e sua subsequente translocação para tecidos vegetais. Liu e colaboradores¹⁵ evidenciaram que solos em regiões de produção intensiva de animais apresentaram concentrações de As superiores (16,0 mg kg⁻¹) em comparação a solos agrícolas convencionais (12,2 mg kg⁻¹). A análise de especiação de As nessas matrizes identificou o *p*-ASA como um dos principais contaminantes orgânicos no solo (1,2 mg kg⁻¹) e em sedimentos (1,5 mg kg⁻¹). Além disso, detectou-se a presença desse composto em águas superficiais, com concentração média de 0,29 µg L⁻¹

de *p*-ASA frente a uma concentração de 0,70 µg L⁻¹ de As(V). O estudo ressalta que o *p*-ASA sofre degradações bióticas e abióticas dentro do ciclo biogeoquímico do As, convertendo espécies orgânicas em formas inorgânicas mais tóxicas e biodisponíveis, como o As(V). Esse processo resulta no acúmulo de As total tanto em matrizes sólidas quanto em ecossistemas aquáticos locais.

O território brasileiro tem sido objeto de estudos acerca da contaminação por As em matrizes ambientais impactadas por atividades antropogênicas.^{75,76} Rezende e colaboradores⁷⁷ avaliaram a distribuição e mobilidade de espécies químicas de As na bacia do Rio Paracatu (MG), região caracterizada por intensa atividade mineradora, além da agricultura irrigada. Os autores identificaram concentrações alarmantes de As total em sedimentos (738 – 2.750 mg kg⁻¹) e em águas superficiais (110 µg L⁻¹). No contexto regional do Rio Grande do Sul, Quintela e colaboradores⁷⁸ realizaram o primeiro estudo sobre a presença de As em répteis e peixes da Estação Ecológica do Taim. Os autores detectaram concentrações expressivas de As total em tecidos musculares de peixes (3,6 – 12,6 mg kg⁻¹) e répteis (14,4 mg kg⁻¹). Apesar da área estudada ser caracterizada como área de proteção ambiental, o estudo sugere que essa incidência pode estar relacionada a atividades antropogênicas no entorno, destacando-se o cultivo de arroz irrigado e o papel dessas áreas úmidas como destino final de contaminantes persistentes.

Apesar da relevância do tema, há uma carência de estudos sobre o impacto de compostos organoarsênicos de origem pecuária nos recursos hídricos brasileiros. Esse cenário é preocupante, visto que o Brasil ocupa a posição de segundo maior produtor mundial de carne de frango.⁷⁹ Dentro desse contexto, torna-se imperativa a ampliação de metodologias de monitoramento ambiental de espécies de As em águas adjacentes a zonas de intensa produção pecuária.

Além do monitoramento de compostos organoarsênicos nessas matrizes, o desenvolvimento de estratégias de remediação é fundamental para garantir a potabilidade de águas destinadas ao consumo humano. Nesse sentido, o aprimoramento de técnicas de tratamento torna-se essencial para a implementação de métodos efetivos de purificação em regiões impactadas por atividades de produção animal intensiva. Os estudos laboratoriais voltados à purificação de águas devem considerar a interferência de matrizes complexas para a viabilidade de sua aplicação em campo. A presença de elevados teores de matéria orgânica dissolvida e fosfatos, constituintes típicos de efluentes da pecuária intensiva, pode afetar os processos de remediação, comprometendo severamente o desempenho dos sistemas de tratamento.

3.3. Remediação de matrizes aquosas contaminadas com *p*-ASA

A classificação do As como contaminante emergente fundamenta-se em sua persistência ambiental, ampla distribuição e elevada mobilidade química, fatores que facilitam sua transição entre solo, água e organismos vivos.^{7,80} Esse cenário é agravado pelo seu complexo risco toxicológico, uma vez que compostos organoarsênicos podem sofrer biotransformações no meio ambiente ou em sistemas biológicos, convertendo-se em formas inorgânicas que apresentam toxicidade significativamente superior às formas originais.

O ciclo biogeoquímico do As é mostrado na Figura 2.

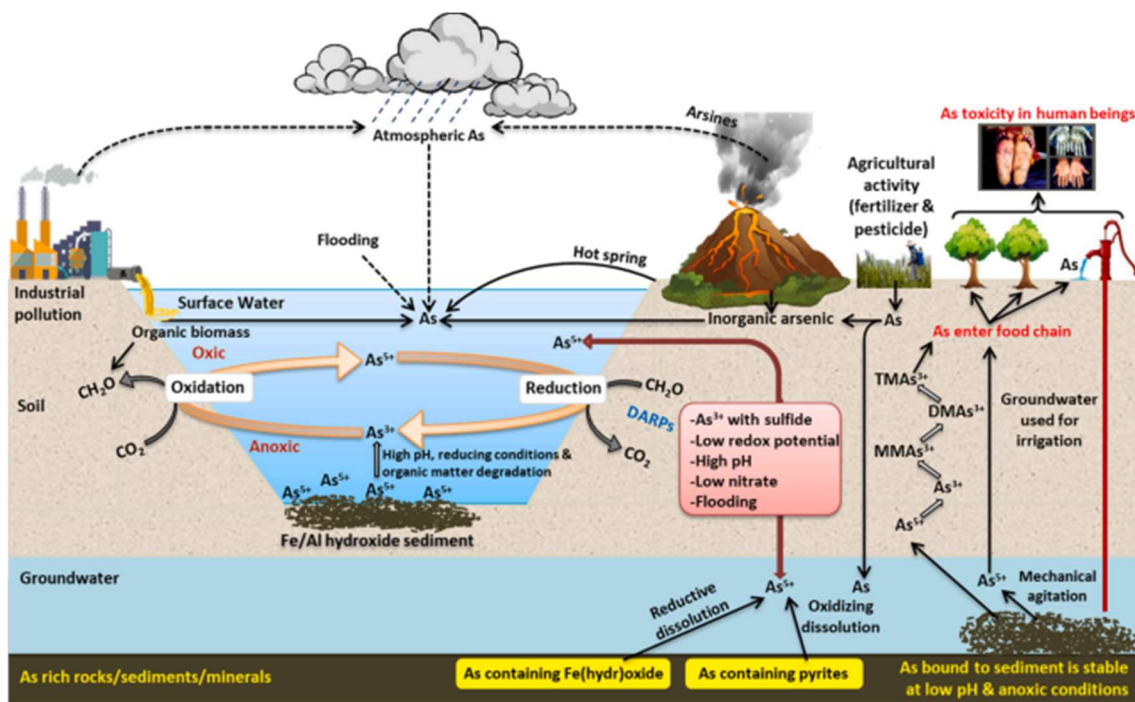


Figura 2. Ciclo biogeoquímico do As. Imagem de autoria de Sevak et al.⁸⁰

Dentre as diversas vias de exposição humana ao As, a ingestão de água potável constitui uma das principais fontes de contaminação.^{2,81} Sob essas condições, o meio aquático favorece a presença das formas iAs, que apresentam maior potencial tóxico para os organismos vivos. A ocorrência do As em matrizes aquosas estende-se da fase solúvel até a biota local, evidenciando sua capacidade de persistir e circular nos ecossistemas. Tal circulação favorece a entrada do As na cadeia alimentar humana, gerando riscos severos à saúde pública.^{23,82}

Internacionalmente, a OMS define o valor limite recomendado de As total em água potável de 0,01 mg L⁻¹,¹² padrão que é seguido por agências como a EPA,⁸³ nos

Estados Unidos, e pelos países membros da União Europeia (Diretiva 2020/2184).⁸⁴ Alinhado às diretrizes globais, o Brasil define o padrão de potabilidade via Portaria GM/MS nº 888/2021 (0,01 mg L⁻¹).¹³ No entanto, para outras finalidades, as normas tornam-se mais flexíveis: a Resolução CONAMA nº 357/2005 permite até 0,033 mg L⁻¹ em águas destinadas a animais e 0,01 mg L⁻¹ para a agricultura.⁸⁵ Complementando o quadro regulatório, o lançamento de efluentes é regido pela Resolução CONAMA nº 430/2011, que tolera concentrações de As de até 0,50 mg L⁻¹.⁸⁶ Apesar desse detalhamento quantitativo por destinação, a legislação nacional ainda carece de especificidade quanto as espécies de As, negligenciando as concentrações de compostos organoarsênicos que possuem toxicidade e riscos diferenciados.

O controle da concentração de compostos orgânicos e inorgânicos, como o As, em água potável é fundamental para mitigar riscos à saúde pública. Nesse contexto, as Estações de Tratamento de Água (ETAs) desempenham um papel crítico, sendo legalmente responsáveis por operar processos físico-químicos capazes de reduzir tais substâncias a níveis seguros. No Brasil, essa vigilância é regida pela Portaria GM/MS nº 888/2021, que estabelece os procedimentos de controle e os padrões de potabilidade, cujos valores máximos permitidos para substâncias químicas inorgânicas que representam risco à saúde, incluindo o As, encontram-se detalhados na Tabela III presente no Anexo.

No entanto, as limitações das tecnologias convencionais impedem que o As seja reduzido a concentrações seguras, demandando a adoção de sistemas de tratamento avançados ou híbridos. As estações municipais dependem majoritariamente de processos de coagulação-floculação e filtração rápida, contudo, tais técnicas apresentam eficácia apenas para As(V).^{87,88} Em contrapartida, a eliminação de As(III) e de espécies organoarsênicas requerem abordagens mais robustas, como a separação por membranas⁸⁹ ou a degradação biológica.⁹⁰ Embora promissoras, essas inovações tecnológicas ainda carecem de ampla difusão em instalações convencionais devido às elevadas exigências de infraestrutura e manutenção, o que reforça a urgência de estratégias de remediação personalizadas, pautadas pelas diferentes espécies de As e pela particularidade da matriz ambiental envolvida.

As estratégias de remediação de águas e efluentes são tradicionalmente categorizadas em métodos biológicos, físicos e químicos. Contudo, o desenvolvimento de processos híbridos tem ganhado destaque na literatura recente, consolidando-se como

uma abordagem promissora ao integrar múltiplas rotas de tratamento para otimizar a eficiência de remoção de contaminantes.

As técnicas biológicas de remediação incluem processos como lodos ativados, biorreatores de membrana e fitorremediação com plantas hiperacumuladoras. Essas abordagens utilizam consórcios microbianos para biorremediação, bio sorção e volatilização, sendo eficazes contra contaminantes orgânicos.⁹¹⁻⁹³ Os métodos químicos envolvem técnicas como coagulação-floculação, precipitação, processos oxidativos avançados (POAs) e desinfecção. Embora apresentem elevada eficácia na remoção de contaminantes inorgânicos, essas técnicas podem gerar subprodutos tóxicos.^{94,95} Já os métodos físicos, baseados em transferência de massa e separação mecânica, isolam poluentes sem alterar sua estrutura química. Esta categoria inclui sedimentação, filtração, tecnologia de membranas e adsorção, sendo esta última um dos principais focos de pesquisas recentes devido à sua eficiência de remoção de micropoluentes.⁹⁶⁻¹⁰⁰

A seleção da técnica mais apropriada para remediação de As depende rigorosamente da forma que o elemento se apresenta, além das características da matriz e dos recursos disponíveis. Enquanto os métodos biológicos se destacam pela sustentabilidade e viabilidade econômica, os processos químicos e físicos são prioritários em cenários de tratamentos que demandam elevado volume operacional.

Neste sentido, o emprego de materiais avançados, como os adsorventes híbridos, ganha relevância por integrar mecanismos de natureza física e química.^{28,101-103} O processo pode ser regido tanto pela fisissorção, caracterizada por forças intermoleculares, quanto pela quimissorção, que envolve a formação de ligações químicas na interface sólido-líquido, conferindo distintos graus de seletividade e reversibilidade ao sistema.

Dentre os adsorventes híbridos, os MOFs representam uma classe de materiais com potencial eficiência de adsorção de As^{102,104-106} e *p*-ASA^{29,104,108} em matrizes aquosas ambientais. Sua aplicação oferece vantagens como elevada capacidade de remoção, versatilidade e potencial de regeneração. A operação destaca-se por não exigir infraestruturas complexas, permitindo a adaptabilidade para diferentes escalas, desde sistemas domésticos até estações de tratamento municipais. Por fim, a adsorção com MOFs tende a gerar menos subprodutos tóxicos em comparação aos métodos químicos convencionais, consolidando-se como uma alternativa de baixo impacto ambiental.

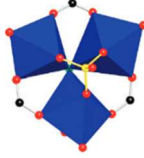
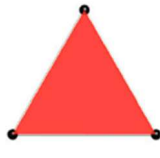

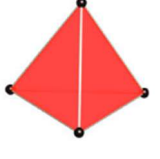

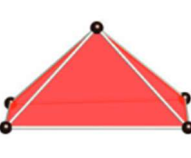
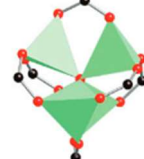
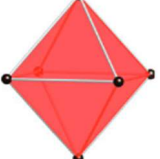
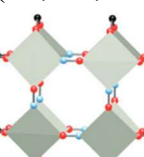
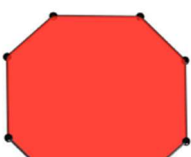
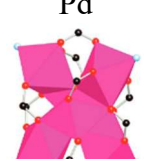
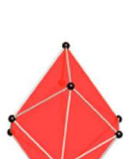
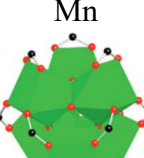
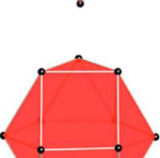
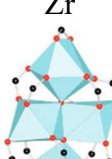
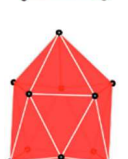
3.4. *Metal-Organic Frameworks (MOFs)*

Os MOFs constituem uma classe de materiais sólidos avançados e porosos, definidos pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (do inglês, *International Union of Pure and Applied Chemistry - IUPAC*), como redes de coordenação.¹⁰⁸ Fundamentalmente, um composto de coordenação é caracterizado pela presença de uma entidade de coordenação: um íon ou molécula neutra composta por um átomo central, geralmente um metal, ao qual se liga um arranjo de átomos ou grupos de átomos denominados ligantes. Especificamente nos MOFs, a estrutura baseia-se na conexão de nós metálicos (*clusters* ou íons) através de ligantes orgânicos polidentados. Estas ligações são regidas por interações ácido-base de Lewis, permitindo que os ligantes orgânicos formem pontes entre os nós metálicos, gerando redes cristalinas bi- e tridimensionais.¹⁰⁹⁻¹¹¹

Os MOFs emergiram em 1995 criados por Omar M. Yaghi,¹¹² que sintetizou a primeira estrutura tridimensional estável sob condições hidrotérmicas. Este avanço foi consolidado pela substituição de complexos metálicos simples por centros de cobre(I) com geometria de coordenação trigonal planar, resultando em uma rede cristalina com canais retangulares de grandes dimensões. A arquitetura desses canais conferiu à estrutura a capacidade de hospedar e trocar reversivelmente ânions e moléculas de água. Esse avanço foi o marco que permitiu o desenvolvimento subsequente de uma vasta classe de materiais cristalinos, estáveis e microporosos com porosidade funcional ajustável.

A versatilidade na construção dessas estruturas é potencializada pela utilização de *clusters* polinucleares metálicos, denominados *Secondary Building Unit* (SBU), que fornecem rigidez e direcionalidade à rede. Essas SBUs, em conjunto com ligantes orgânicos, permitem que a conectividade varie entre três a doze pontos de coordenação, conferindo a riqueza estrutural e a química típicas dos MOFs.^{113,114} A Tabela 2 apresenta exemplos de SBUs e suas respectivas geometrias de coordenação.

Tabela 2. Exemplos de SBU para construção de MOFs. Adaptado da referência.¹¹⁴

Pontos de coordenação	SBU	Geometria da SBU
3	 Cu	
4	 V	
5	 Nb	
6	 (Zn, Co, Be)	
8	 Pd	
10	 Mn	
11	 Zr	
12	 (U, Hf, Zr)	

Além da natureza da SBU, a geometria e a extensão dos ligantes orgânicos são determinantes na definição da cristalinidade e porosidade do MOF. Existe, em geral, uma correlação direta entre o comprimento dos ligantes e as dimensões dos poros: o emprego de ligantes de maior extensão linear afasta os centros metálicos, expandindo o volume da célula unitária e, conseqüentemente, a área superficial específica. De maneira geral, o aumento do número de carbonos dos ligantes orgânicos induz uma expansão dos poros da estrutura, uma vez que aumenta o distanciamento entre os *clusters* metálicos e amplia o volume da célula unitária.

Esse comportamento é observado na classe de MOFs de Zr denominados UiO (*University of Oslo*). Conforme apresentado na Figura 3, a transição entre as estruturas UiO-66, UiO-67 e UiO-68 resulta em um incremento da porosidade decorrente do aumento da extensão linear das cadeias carbônicas, utilizando os ligantes de 1,4-benzenodicarboxilato (BDC), 4,4'-bifenildicarboxilato (BPDC) e 4,4'-terfenildicarboxilato (TPDC), respectivamente.

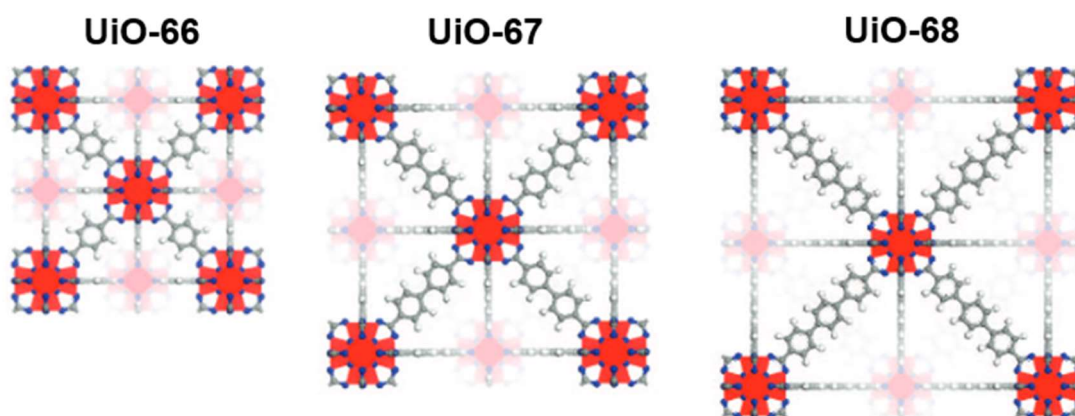


Figura 3. Série de Zr-MOFs (UiO-66, 67 e 68) e sua estrutura frente aos diferentes ligantes orgânicos. Adaptado de Cavka et al.¹¹⁵

Complementarmente a essa discussão, Katz e colaboradores¹¹⁶ investigaram as propriedades texturais dos MOFs de UiO-66 e UiO-67 sintetizadas por uma rota mediada por HCl. Os autores observaram que um aumento da extensão linear da cadeia carbônica, promovida pela substituição dos ligantes BDC (UiO-66) pelo BPDC (UiO-67) resultaram em um aumento da área superficial específica ($1580 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para $2500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e do tamanho de poro (11 Å para 23 Å).

Outro aspecto determinante para a modulação das características estruturais do MOF está na metodologia de síntese empregada. Convencionalmente, a obtenção

estrutural do MOF ocorre pela mistura das soluções dos precursores metálicos e ligantes orgânicos via fase líquida sob condições de elevada pressão e temperatura (síntese solvotermais/hidrotermais).¹⁰⁹ Recentemente, métodos alternativos como as rotas mecanoquímica, eletroquímica, sonoquímica e assistida por micro-ondas têm sido desenvolvidos.¹¹⁷⁻¹¹⁹ O emprego das diferentes rotas sintéticas podem modular diretamente na morfologia, distribuição no tamanho de partícula, porosidade, estabilidade estrutural, e impactam na formação de defeitos estruturais na rede cristalina.

A introdução de defeitos estruturais nos MOFs decorre, principalmente, devido à ausência de ligantes, nós metálicos ou grupos terminais na rede cristalina. A ocorrência desses defeitos é determinada primordialmente pelas variáveis de síntese.^{120,121} O controle dessas condições possibilita a manipulação de propriedades físico-químicas (área superficial e porosidade). Embora a criação de sítios ativos adicionais proporcione benefícios funcionais à estrutura, a presença excessiva de defeitos pode comprometer a estabilidade e a cristalinidade do material. Portanto, o conceito *defect engineering* surge como uma estratégia fundamental para modular a presença de defeitos estruturais do MOF conforme a aplicação desejada.¹²²⁻¹²⁴

Entre as principais aplicações dos MOFs, destacam-se o armazenamento e a separação de gases, a catálise heterogênea e o desenvolvimento de dispositivos biomédicos, entre outros.^{110,117,125} O expressivo avanço tecnológico acerca das variadas topologias estruturais e a versatilidade funcional desses materiais culminaram no reconhecimento de sua relevância científica global. Em 2025, os pesquisadores Susumu Kitagawa, Omar Yaghi e Richard Robson foram laureados com o Prêmio Nobel de Química pelo desenvolvimento desta classe de materiais.¹²⁶

Além disso, o uso de MOFs para remediação ambiental e tratamento de águas correspondem como uma das vertentes de aplicação mais proeminentes na literatura atual. Essa relevância decorre da elevada área superficial, alta porosidade e estabilidade química em meio aquoso, permitindo a captura eficiente de contaminantes em baixas concentrações. Os mecanismos de adsorção regem o processo de purificação e tratamento de água, envolvendo fenômenos de interação eletrostática e complexação a partir dos sítios metálicos. A compreensão detalhada dessas interações permite otimizar a capacidade e cinética de adsorção de compostos orgânicos.

Nesse contexto, a adsorção de compostos organoarsênicos tem recebido atenção especial devido à toxicidade e persistência desses aditivos agroindustriais em corpos

hídricos. Estudos recentes que investigam a eficiência de diferentes MOFs na remoção desses poluentes são encontrados na literatura e encontram-se representados na Tabela 3.

Tabela 3. Parâmetros de adsorção de compostos organoarsênicos utilizando diferentes MOFs relatados na literatura recente.

Analito	Adsorvente	Capacidade de adsorção (mg g ⁻¹)	Tempo de equilíbrio (min)	pH	Referência
p-ASA	MIL-101	67,0	360	-	(29)
	MIL-101(OH)	163	360	4,0	(29)
	MIL-101(Fe)	378	240	4,0	(104)
	MOF-808	649	360	4,0	(127)
	MOF-808F	621	360	3,0	(127)
	UiO-66	57,2	30	4,0	(128)
	UiO-66-D	68,5	10	4,0	(128)
	UiO-66-D-NH ₂	98,0	10	4,0	(128)
	ZIF-8	729	360	7,0	(129)
ROX	MIL-101(Fe)	508	240	3,5	(104)
	MOF-808	641	300	-	(127)
	MOF-808F	709	360	-	(127)
	UiO-66	59,2	30	4,0	(128)
	UiO-66-D	70,4	10	4,0	(128)
	UiO-66-D-NH ₂	90,9	10	4,0	(128)
	UiO-66-0	197	240	-	(130)
	UiO-66-10	636	30	-	(130)
	UiO-66-20	730	30	4,0	(130)
PA	MIL-101	57,1	360	-	(29)
	MIL-101(OH)	84,1	360	4,0	(29)

3.5. UiO-66

Relatado pela primeira vez em 2008, o UiO-66 deu origem a uma família de estruturas isoreticulares (incluindo UiO-67 e UiO-68) que se distinguem pela elevada estabilidade frente a severas condições químicas e térmicas.¹¹⁵ O diferencial desta série reside na utilização de *clusters* hexanucleares de zircônio(IV) como SBU. A arquitetura estrutural é consolidada pela coordenação do ligante orgânico ácido 1,4-

benzenodicarboxílico (BDC), também conhecido como ácido tereftálico, aos centros metálicos de Zr(IV), resultando em uma rede estequiométrica ideal $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{BDC})_6]$.^{115,131}

Notavelmente, a temperatura de decomposição da rede cristalina (~540 °C) é constante para toda a série UiO, demonstrando ser uma propriedade intrínseca ao *cluster* metálico e independente do comprimento do ligante orgânico utilizado.¹³² Estruturalmente, a UiO-66 apresenta uma organização cúbica de face centrada (fcc) com porosidade na escala dos microporos (~0,6 nm). Sua rede é composta por cavidades octaédricas e tetraédricas interconectadas, as quais conferem ao material sua elevada área superficial específica.^{132,133} A presença de defeitos estruturais, com destaque para as vacâncias de ligantes, pode ampliar significativamente o volume de poros e a área superficial específica da UiO-66. Essa característica permite que suas propriedades microporosas sejam altamente moduláveis, facilitando o ajuste do material para aplicações específicas em adsorção.¹³⁴

As principais rotas de obtenção da UiO-66 abrangem métodos solvotérmicos convencionais, sínteses hidrotermais moduladas, processos assistidos por ultrassom e por radiação micro-ondas. Tradicionalmente, a síntese é conduzida via meio solvotérmico utilizando solventes polares, como a N,N-dimetilformamida (DMF). O controle dos parâmetros reacionais são determinantes para as propriedades finais do material, uma vez que governa a cinética de formação dos *clusters*, a conectividade dos ligantes e a densidade de defeitos estruturais.¹¹⁶

Para a caracterização estrutural do UiO-66, uma série de técnicas analíticas é empregada para analisar sua integridade estrutural. A Difração de Raios X (DRX) é a técnica fundamental para confirmar a cristalinidade e a identificação de fases do material. A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) permite a observação da morfologia e da uniformidade dos cristais produzidos. O uso de isotermas de adsorção/dessorção de N₂ é utilizada para determinar as propriedades texturais de sólidos porosos, como volume de poros (V_{μ}) e área superficial específica (S_{BET}). Por fim, a análise termogravimétrica (TGA) fornece os perfis de estabilidade térmica e composição dos materiais.

3.6. Técnicas de caracterização estrutural

3.6.1. Determinação da cristalinidade por DRX

A DRX é uma técnica não-destrutiva utilizada para caracterização estrutural de materiais cristalinos. A técnica baseia-se na interação de um feixe monocromático, com

comprimento de onda na região dos raios X, que ao incidir sobre a superfície da amostra, gera o espelhamento da radiação via processos elásticos (sem perda da energia) e inelásticos (com transferência de energia).¹³⁵ Este fenômeno é mostrado na Figura 4.

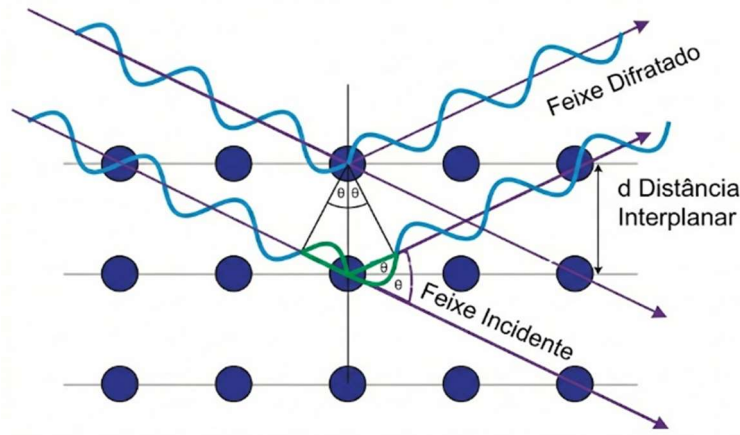


Figura 4. Fenômeno da incidência de raios X sob uma amostra sólida.

Na técnica de DRX, a radiação que incide sobre a amostra é difratada a partir do espalhamento elástico dos feixes pelos planos cristalinos. Quando o feixe de raios X atinge um cristal com uma determinada distância interplanar (d), ocorre a interferência construtiva dos feixes espalhados. Todas as possíveis direções de difração da rede cristalina são detectadas, processadas e contabilizadas dentro de um intervalo de varredura angular 2θ . A identificação dos planos cristalinos e o cálculo de suas respectivas distâncias interplanares fundamentam-se na Lei de Bragg, conforme apresentado na Equação 1.

$$n\lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad \text{Equação 1}$$

Onde: n é número de ordem de reflexão, λ é o comprimento de onda dos raios X, d é a distância entre os planos cristalográficos e θ é o ângulo de difração.

A singularidade das distancias interplanares de cada material permite estabelecer um *fingerprint* da fase cristalina. A identificação dos compostos é realizada por meio da comparação desses espaçamentos com padrões de referência indexados em bases de dados cristalográficos internacionais, tais como a *Cambridge Crystallographic Data Centre* (CCDC)¹³⁶ e *Crystallography Open Database* (COD).¹³⁷

3.6.2. Determinação da morfologia por MEV

A MEV é uma técnica fundamental para a análise morfológica e caracterização de materiais biológicos e avançados, como o UiO-66. A técnica possibilita a análise estrutural em escala nanométrica (10^{-9} m), alcançando resolução que variam tipicamente entre 1 e 20 nm, dependendo do equipamento e das características da amostra.

Seu princípio operacional consiste na incidência de um feixe de elétrons de alta energia sobre a amostra. Este feixe, comumente originado de um filamento de tungstênio, interage com a superfície e produz diferentes sinais eletrônicos, os quais variam conforme o volume de interação com o material. Em cada ponto atingido, detectores específicos captam a intensidade dos elétrons emitidos: os elétrons secundários, resultantes de colisões inelásticas que revelam a topografia superficial, e os elétrons retroespalhados, provenientes de colisões elásticas que indicam variações de composição química.¹³⁸

A intensidade desses elétrons é captada, convertida em sinal elétrico e processada digitalmente, onde o brilho de cada pixel no monitor é proporcional à quantidade de elétrons detectada naquele ponto específico. Como áreas proeminentes ou inclinadas tendem a emitir uma maior densidade de elétrons secundários para o detector, a técnica gera imagens com grande profundidade de campo e uma aparência tridimensional característica, permitindo o detalhamento preciso da morfologia do material.

3.6.3. Determinação das propriedades hidrodinâmica por DLS e Potencial Zeta

A caracterização das propriedades hidrodinâmicas do UiO-66 é essencial para a compreensão do comportamento físico-químico e da dinâmica de transporte dessas partículas em meios aquosos. O tamanho hidrodinâmico e o coeficiente de difusão configuram-se como variáveis determinantes na descrição do movimento browniano e das interações interparticulares. Tais parâmetros regem a mobilidade das partículas em suspensão, exercendo influência direta sobre processos críticos, tais como a cinética de agregação e a estabilidade coloidal frente aos fenômenos de sedimentação.

Nesse sentido, a técnica de Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS) se destaca como um método rápido e não invasivo para a determinação do tamanho hidrodinâmico e da distribuição granulométrica das partículas em uma suspensão. O princípio da técnica avalia as flutuações do espalhamento da intensidade de luz causada pelo movimento browniano, conceituando que partículas maiores exibem uma menor mobilidade em uma

dispersão.¹³⁹ Ao correlacionar essas flutuações com o coeficiente de difusão translacional, por meio da relação de Stokes-Einsten (Equação 2), é possível determinar o raio hidrodinâmico das partículas presentes em uma dispersão.

$$D = \frac{k_B T}{6\pi \cdot \eta \cdot r_h} \quad \text{Equação 2}$$

Onde: D representa o coeficiente de difusão translacional, k_b é a constante de Boltzmann, T é a temperatura do sistema, η é a viscosidade do solvente e r_h é o raio hidrodinâmico da partícula.

Adicionalmente, a técnica de DLS permite determinar o índice de polidispersidade (PDI) das partículas presentes em um meio dispersivo. O PDI corresponde a um parâmetro adimensional derivado da análise entre a razão da variância e a média de distribuição dos tamanhos de partículas. Em geral, valores inferiores a 0,1 PDI indicam sistemas altamente monodispersos, enquanto o intervalo entre 0,1 e 0,4 caracterizam sistemas moderadamente polidispersos. Valores superior a 0,4 sugerem uma elevada heterogeneidade ou a formação de uma população interpartículas.¹⁴⁰

Além disso, o equipamento de DLS frequentemente é aliado à técnica de potencial Zeta para determinação da carga superficial de partículas sólidas em dispersão. O potencial Zeta atua como um indicador da estabilidade de sistemas dispersos ao mensurar a repulsão eletrostática entre as partículas em suspensão. Sistemas que apresentam módulos de potencial Zeta superiores a 30 mV são classificados como fisicamente estáveis, devido à repulsão Coulombiana entre as partículas do sistema, enquanto valores abaixo indicam uma forte atração interpartículas, no qual favorece a cinética de agregação e, conseqüentemente, a sedimentação dessas partículas.¹⁴⁰

3.6.4. Determinação das propriedades texturais pelas isotermas de adsorção e dessorção de N₂

A caracterização textural de sólidos porosos fundamenta-se no fenômeno de fisissorção de gases inertes (comumente N₂ a 77 K). Esta técnica permite quantificar parâmetros fundamentais como a área superficial específica (S_{BET}), tamanho de poros (V_μ) e volume total de poros (VTP). A fundamentação teórica baseia-se na teoria proposta por Brunauer, Emmett e Teller (BET) em 1938, a qual representa uma extensão do modelo de Langmuir ao considerar a formação de multicamadas moleculares sobre a superfície do adsorvente. A expressão matemática que rege este modelo é apresentada na Equação 3:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad \text{Equação 3}$$

Onde: P é a pressão do gás, P₀ é a pressão de saturação, V é o volume de gás adsorvido, V_m é o volume de gás necessário para cobrir a superfície com uma monocamada e C é uma constante BET.

O método baseia-se na quantificação do volume de gás adsorvido em função da pressão relativa (P/P₀). Inicialmente, em baixas pressões (0,01 a 0,2) ocorre o preenchimento dos microporos. A medida que a pressão aumenta, ocorre a formação de multicamadas de adsorção até a saturação completa da superfície do material.¹⁴¹ Os tipos de isotermas observadas na análise de BET são classificados segundo a IUPAC¹⁴² em cinco categorias, demonstradas na Figura 5. Cada uma dessas isotermas apresenta características relativas à morfologia, no qual reflete o mecanismo de adsorção e a estrutura do material adsorvente.

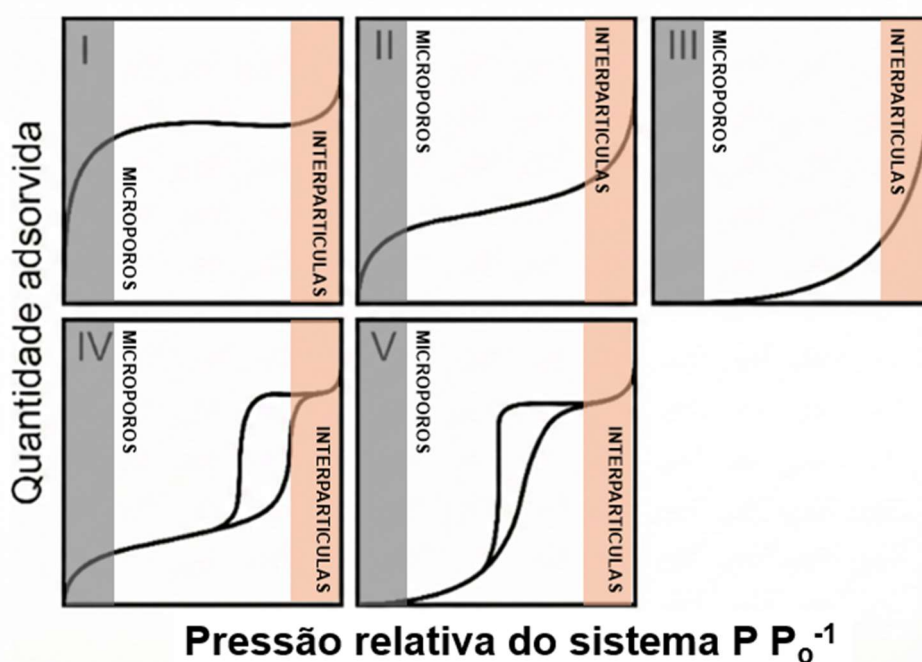


Figura 5. Classificação IUPAC para as isotermas de adsorção e dessorção de N₂. adaptado de Donohue et al.¹⁴²

- **Tipo I:** Isotherma característica de adsorção em materiais microporosos, com formação predominante de monocamada. Apresenta um platô rápido após baixa pressão relativa, indicando saturação dos sítios de adsorção.
- **Tipo II:** Observada em materiais não porosos ou macroporosos, representa a formação de multicamadas. Exibe um ponto de inflexão (knee) que indica a conclusão da monocamada e início da adsorção em multicamadas.
- **Tipo III:** Indica interação fraca entre adsorbato e superfície, sem formação clara de monocamada. A curva é convexa em relação ao eixo de pressão, sugerindo predominância de adsorbato-adsorbato sobre adsorbato-superfície.
- **Tipo IV:** Associada a materiais mesoporosos, mostra formação de multicamadas seguida de histerese devido à capilaridade nos poros. Apresenta um platô e um ciclo de histerese, indicando preenchimento e esvaziamento dos poros.
- **Tipo V:** Semelhante à Tipo III, mas com histerese, indicando interação fraca inicial e posterior capilaridade em mesoporos.

Após a classificação da isoterma de adsorção/dessorção de N₂ conforme os padrões da IUPAC, a determinação quantitativa das propriedades texturais do material são determinadas por meio de modelos matemáticos específicos. A área superficial específica é calculada por meio da equação de BET. Adicionalmente, a análise de tamanho e volume de poros é realizada a partir das curvas de preenchimento. Para microporos (diâmetros <2 nm), aplica-se o método de t-plot ou Dubinin-Rabushkevich, os quais identificam desvios de linearidade em relação a padrões não porosos para isolar a contribuição da microporosidade, enquanto para a caracterização de mesoporos (entre 2 e 50 nm), utiliza-se o modelo Barrett-Joyner-Halenda, que correlaciona o fenômeno da condensação capilar à pressão relativa através da equação de Kelvin, permitindo mapear o volume de gás adsorvido em função do diâmetro dos poros.

3.6.5. Determinação das propriedades térmicas por TGA

A TGA é uma técnica destrutiva que monitora a variação da massa de uma amostra em função da temperatura ou do tempo, sob uma atmosfera controlada. O equipamento integra uma microbalança de alta precisão acoplada a um forno programável, permitindo a obtenção de termogramas que correlacionam a perda de massa

a intervalos térmicos específicos ou a diferentes taxas de aquecimento.¹⁴³ Em geral, a taxa de aquecimento do forno integrado pode atingir de 1 °C min⁻¹ até 100 °C min⁻¹, dependendo do fabricante, enquanto a temperatura interna pode chegar até 2000 °C.

A partir da análise de TGA é possível quantificar o fenômeno de transferência de massa, como a dessorção de umidade e a volatilização de compostos orgânicos voláteis. Esses compostos podem ser posteriormente identificados e quantificados mediante a técnicas auxiliares, como a cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas (GC MS). Além da caracterização dos compostos voláteis. A técnica possui aplicação na determinação do teor de resíduos inorgânicos (cinzas), majoritariamente na forma de óxidos refratários estáveis. Desta forma, a interpretação das curvas termogravimétricas estabelece uma correlação direta entre o perfil de degradação e a constituição química dos materiais analisados.

No contexto específico dos MOFs, a TGA pode ser aplicada como uma ferramenta analítica para a quantificação de defeitos estruturais. Essa avaliação é fundamentada pela discrepância entre a perda de massa teórica, calculada a partir de uma estrutura cristalina de coordenação ideal e estequiometricamente perfeita, e a perda de massa da amostra avaliada. Através do balanço de massa, é possível determinar com precisão a densidade de lacunas dos ligantes ou dos clusters metálicos, permitindo determinar o grau de desordem ou presença de sítios ativos subcoordenados.¹³²

3.7. Técnicas analíticas para determinação de As em matrizes aquosas

A quantificação de As em águas superficiais e potáveis constitui em uma prioridade de vigilância sanitária global, dado o impacto toxicológico do elemento mesmo em baixas concentrações. Nesse contexto, o monitoramento ambiental é regido por normativas nacionais e internacionais que estabelecem o limite máximo de 10 µg L⁻¹ de As em águas para consumo humano.¹² Entretanto, a quantificação de As para tais concentrações exigem técnicas analíticas de alta sensibilidade e confiabilidade.

O método oficial para determinação de As em água, conforme a norma ASTM D2972, emprega técnicas de geração de hidretos acoplada à espectrometria de absorção atômica geração de hidretos (HG AAS) e a espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS).¹⁴⁴ Entretanto, a necessidade de alcançar limites de detecção (LDs) a nível dos padrões de potabilidade exigidos na legislação impõe um desafio analítico para amostras ambientais de matrizes complexas.¹⁴⁵ Frente a essa limitação, as técnicas baseadas em plasma, como exemplo, a espectrometria de massas com plasma

indutivamente acoplado (ICP-MS), consolidam como alternativa promissora para a quantificação de As em amostras ambientais.¹⁴⁶⁻¹⁴⁸

A técnica de ICP-MS é amplamente utilizada para a determinação de elementos em nível traço para amostras ambientais.^{149,150} A técnica baseia-se na introdução da amostra na forma de aerossol em um plasma de argônio indutivamente acoplado, que opera em temperaturas situadas entre 6000 e 10000 K. No plasma, os analitos sofrem processo de dessolvatação, vaporização, atomização e ionização. Os íons gerados são transferidos para um espectrômetro de massas, no qual são posteriormente separados conforme a sua razão massa/carga (m/z) e subsequentemente detectados.¹⁵¹

Entretanto, o alto consumo de Ar para manutenção do plasma, resfriamento do sistema e transporte do aerossol resultam em um elevado custo operacional, com vazões totais comumente em torno de 14-17 L min⁻¹.¹⁵² Ademais, a ICP-MS apresenta como limitação a formação de interferências poliatômicas. Essas ocorrem quando íons moleculares (gerados pela interação entre o gás do plasma, solvente e matriz), possuem razão m/z coincidentes com as dos isótopos dos analitos.

No caso do As, essa interferência é ainda mais crítica, devido a sobreposição do único isótopo estável de As (⁷⁵As) que possui a mesma razão m/z que o íon poliatômico de ⁴⁰Ar³⁵Cl.¹⁵³ Conforme descrito por Amaral e colaboradores¹⁵⁴, o uso de HCl na etapa de preparo de amostra promove a formação do íon poliatômico ⁴⁰Ar³⁵Cl. Ao avaliar o efeito de diferentes concentrações de HCl (0,012 – 0,48 mol L⁻¹), em soluções contendo 1 µg L⁻¹ de As operada em modo de quadrupolo simples, foi evidenciado um aumento progressivo do sinal analítico conforme o aumento da concentração de HCl. Na concentração mais alta de HCl (0,48 mol L⁻¹), essa interferência resultou em um aumento de 1974% do sinal analítico quando comparada a solução na ausência de HCl, evidenciando uma problemática na determinação de As em amostras de água com alta concentração de íons cloreto.

Como alternativa para minimizar as limitações inerentes ao consumo de Ar nas técnicas de plasma, a técnica de MIP OES surge como uma solução estratégica, aliando o baixo custo operacional à autonomia analítica. A principal vantagem desta técnica reside no emprego de nitrogênio gasoso (N₂) para a sustentação do plasma. Este gás pode ser obtido diretamente do ar atmosférico mediante o uso de geradores *in situ*. Dessa forma, o emprego da técnica viabiliza uma expressiva autonomia de suprimentos em unidades remotas ou locais de difícil acesso, como plataformas de exploração de petróleo e laboratórios de monitoramento em campo. Nessas condições, em que o suprimento

contínuo de cilindros de gases é prejudicado por restrições de infraestrutura, a capacidade de gerar o próprio gás de mantimento a partir do ar atmosférico torna a metodologia uma ferramenta analítica autossuficiente.

3.8. MIP OES

A técnica de MIP OES teve origem na década de 1950, fundamentada nos estudos de radiofrequência de micro-ondas (GHz) como fontes de excitação e ionização elementar. Os estudos iniciais da técnica seguiram duas vertentes paralelas.

A primeira vertente, o plasma acoplado capacitivamente, consistia na aplicação de uma descarga elétrica na extremidade de um condutor interno que, sob uma atmosfera de gás inerte, promovia a formação do plasma. Entretanto, a proximidade entre o plasma gerado e a ponta do eletrodo dificultava a introdução da amostra e causava problemas como a contaminação por elementos do próprio eletrodo.¹⁵⁵

A segunda vertente consolidou-se no final da década de 1980 com o desenvolvimento da Tocha de Plasma Induzido por Micro-ondas (MPT) (Figura 6), cuja estrutura consiste em três tubos concêntricos nos quais o gás de geração do plasma é introduzido entre os tubos externo e intermediário, enquanto o tubo interno é responsável pela introdução do aerossol da amostra por meio de um gás carreador.¹⁵⁶

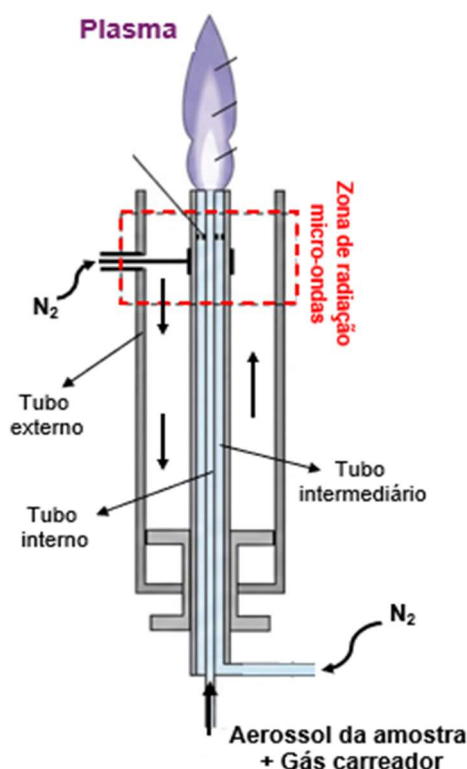


Figura 6. Esquema representativo da MPT. Adaptado de Yang et al.¹⁵⁶

No escopo dos sistemas iniciais baseados no uso da MPT eram utilizadas cavidades ressonantes, no qual o mecanismo de sustentação do plasma ocorria via interação do componente elétrico da radiação micro-ondas.¹⁵⁶ Entretanto, limitações inerentes à eficiência do acoplamento energético e à dissipação térmica no meio ionizado culminavam em uma morfologia plasmática de natureza estritamente não toroidal.^{156,157} Do ponto de vista analítico, essa morfologia impunha restrições severas à introdução de amostras, uma vez que a ausência de um canal central estável dificultava a penetração eficiente do aerossol no núcleo térmico do plasma, comprometendo os processos subsequentes de atomização e excitação.

O progresso na instrumentação dos sistemas MIP consolidou-se mediante a proposição da cavidade de Hammer (Figura 7). Seu desenvolvimento foi concebido pela necessidade de neutralizar as instabilidades intrínsecas e as dissipações térmicas acentuadas, fatores que restringiam a aplicabilidade dos sistemas anteriores.¹⁵⁷ A eficiência desta arquitetura é potencializada pela incorporação de uma íris ressonante, definida como uma estrutura de geometria compacta posicionada estrategicamente no guia de ondas para atuar como um concentrador de fluxo eletromagnético. Esse dispositivo estabelece um acoplamento sinérgico entre os campos magnético axial e elétrico transversal, resultando em uma transferência de energia substancialmente mais robusta para o gás de trabalho, essencial para a manutenção da descarga. Do ponto de vista morfológico, essa configuração resulta em um plasma de formato elíptico, o que mitiga os problemas de introdução de amostras comuns em plasmas não-toroidais, otimizando o contato do aerossol com a região central de alta temperatura.¹⁵⁷

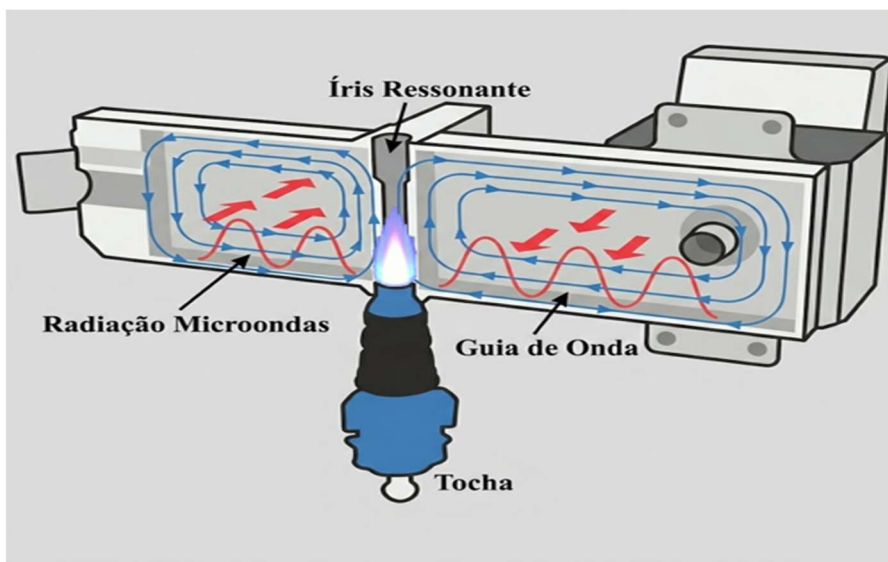


Figura 7. Representação da cavidade de Hammer e da íris ressonante utilizado em equipamento comercial. Adaptado de Agilent Technologies.

Outro avanço crítico introduzido por Hammer consistiu na implementação do N_2 como gás de mantimento do plasma, em substituição aos gases nobres convencionais.¹⁵⁷ Este fenômeno manifesta-se através da formação de uma camada eletrônica periférica de alta densidade, que atua como uma blindagem eletromagnética capaz de atenuar a propagação das micro-ondas, impedindo a deposição eficiente de energia no núcleo do plasma. Enquanto em plasmas monoatômicos a elevada densidade eletrônica gera uma barreira periférica que resfria a zona central, a natureza diatômica do N_2 permite uma redução controlada dessa densidade sem a necessidade de decréscimo na potência incidente.¹⁵⁷

Em 2011, a Agilent Technologies introduziu um instrumento comercial (4100 MP-AES), que combinava uma cavidade Hammer com uma cavidade de íris ressonante e utilizava o nitrogênio como gás de plasma. O uso de um monocromador Czerny-Turner com um detector CCD permitiu que este instrumento fosse aplicado para análises sequenciais em vez de simultâneas.¹⁵⁷

Atualmente, a técnica de MIP OES apresenta uma vasta gama de aplicações em matrizes de complexidade variada. No âmbito das amostras ambientais, a técnica tem sido amplamente explorada na determinação de metais traço e macroconstituintes em matrizes aquosas, de sedimentos e solos. Sua adoção justifica-se pela capacidade de realizar análise multielementar com LDs que atendem às exigências de agências reguladoras para potabilidade de água e monitoramento ambiental, aliada a um baixo custo operacional proporcionado pelo uso do nitrogênio obtido *in situ*.

O desempenho da técnica MIP OES é condicionado pelas características termodinâmicas do plasma de nitrogênio, que possui temperatura (5000 K) e densidade eletrônica inferiores às do plasma de Ar (6000 – 10000 K).¹⁵⁸ A reduzida energia térmica disponível impacta negativamente as taxas de excitação e ionização de diversos elementos de interesse. A Figura 9 apresenta as energias de ionização para todos os elementos da tabela periódica. Por consequência, elementos que possuem elevadas energias de ionização, como exemplo o As (9,81 eV), Sb (8,64 eV) e Hg (10,44 eV), exibem sinais menos intensos. A energia disponível no plasma de N₂ muitas vezes mostra-se insuficiente para promover a ionização completa desses analitos, resultando em LDs superiores, necessitando de estratégias analíticas para aumentar sua sensibilidade, como a geração química de vapor (CVG).

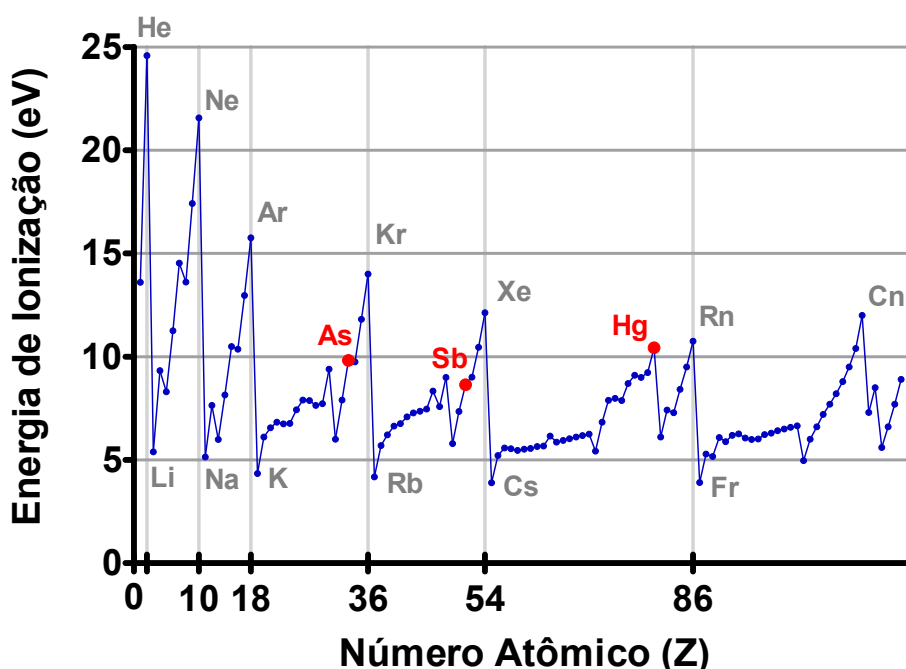


Figura 8. Energias de ionização (eV) em função do número atômico (Z). Em vermelho, destacam-se As, Sb e Hg, elementos usualmente determinados por CVG.

Ademais, a presença de espécies moleculares no plasma de N₂ do MIP OES pode acarretar interferências espectrais significativas. A presença de bandas eletrônicas de espécies moleculares, como NO, NH, OH, CN e N₂ pode cobrir vastas faixa de emissão, elevando o ruído de fundo. Na região do ultravioleta (UV), as principais contribuições para essa interferência podem vir decorrentes da absorção de O₂ em comprimentos de onda abaixo de 200 nm.¹⁵⁵

Essas fontes de interferência podem surgir de diversas fontes: a nebulização de soluções aquosas introduz bandas expressivas de OH e NH, a presença de compostos

orgânicos ou CO₂ atmosféricos geram moléculas como C₂, CH e CO, e até a erosão da tocha de quartzo pode introduzir linhas de Si no plasma.¹⁵⁵ Apesar de a técnica MIP OES apresentar limitações quanto à baixa energia de ionização e ao ruído de fundo de espécies moleculares, estratégias de introdução de amostra podem ser empregadas para mitigar as limitações inerentes a técnica analítica.

Um desafio adicional na quantificação de elementos em níveis de traço reside na baixa eficiência de transporte dos sistemas convencionais, utilizando nebulização pneumática como forma de introdução de amostra. Nesses sistemas, a conversão da amostra em aerossol líquido é limitada a uma eficiência de aproximadamente 3%, devido à baixa tolerância do plasma à carga de solvente.¹⁵⁵ Nesse contexto, a conversão dos analitos para a fase gasosa surge como uma alternativa estratégica para elevar a eficiência de transporte, preservando simultaneamente a estabilidade do plasma. A introdução da amostra em estado gasoso permite que uma maior quantidade de analito (aproximadamente 100% da amostra introduzida) alcance a fonte de excitação, eliminando a carga de solvente e garantindo a integridade do plasma. Além disso, a conversão do analito em fase vapor permite a separação dos demais constituintes da matriz em solução, que pode contribuir para a redução de interferências espectrais, uma vez que, não há introdução concomitante da matriz junto ao analito no plasma.

3.9. Geração química de vapor (CVG)

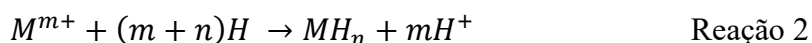
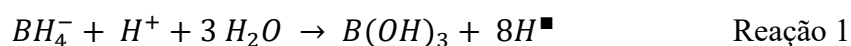
A CVG consiste em uma técnica de introdução de amostra amplamente utilizada na espectrometria atômica. O método fundamenta-se na propriedade de elementos como As, Bi, Ge, Hg, Pb, Sb, Se e Te, que possuem capacidade de formar espécies químicas voláteis à temperatura ambiente. A transição dos analitos para o estado gasoso viabiliza sua separação efetiva da matriz da amostra e o transporte otimizado até a fonte de atomização ou excitação. Esse processo, mediado por um gás carreador, supera as limitações intrínsecas da nebulização pneumática convencional, como a baixa eficiência de transporte e as interferências de matriz.^{159,160}

A formação de espécies químicas voláteis ocorre por meio da ação de um agente redutor em meio ácido. A eficiência da CVG é influenciada por diversos parâmetros experimentais críticos, tais como o estado de oxidação inicial dos analitos, a natureza e concentração do agente redutor e do acidificante, além do desempenho do sistema de separação gás-líquido.

Inicialmente, nos estudos envolvendo a técnica de geração de hidretos (HG), a redução e formação de espécies gasosas dependiam do uso de metais (especialmente Zn, Al e Mg) em solução ácida. Entretanto o uso destes precursores era restrito a apenas um grupo de elementos, essencialmente As e Se. Adicionalmente, o uso de metais sólidos acarretava problemas analíticos persistentes, como baixa reprodutividade e aumento da contribuição dos brancos analíticos.¹⁶¹

Grande parte das limitações mencionadas foi mitigada com o emprego de sais de tetrahidroborato como agentes redutores, sendo o tetrahidroborato de sódio (NaBH₄) o reagente mais difundido. A utilização do NaBH₄ favorece a redução drástica da contribuição do branco analítico e assegura a obtenção de sinais com maior reprodutibilidade. Adicionalmente, sua acentuada reatividade química favorece a cinética da reação e amplia a gama de elementos possíveis de determinação via CVG. Essa versatilidade possibilita o uso de sistemas em batelada ou fluxo contínuo, incluindo arranjos onde a câmara de reação é acoplada diretamente à tocha do equipamento. Nesse caso, a geração e o transporte de espécies voláteis ocorrem *in situ*, garantindo uma introdução da amostra mais efetiva e direta na fonte de excitação, sem que ocorram reações paralelas que impeçam a transferência da espécie volátil para a fonte de atomização/excitação.¹⁶²

O entendimento sobre os mecanismos inerentes à técnica de CVG evoluiu significativamente ao longo dos anos. Durante décadas, o modelo predominante foi o proposto por Robbins e Caruso¹⁶³, o qual fundamentava a formação de hidretos via redução com NaBH₄ na teoria do "hidrogênio nascente". De acordo com esse mecanismo clássico, a hidrólise do NaBH₄ em meio ácido promoveria a liberação de hidrogênio atômico (Reação 1). Esse hidrogênio, em seu estado altamente reativo, agiria sobre os íons do analito em solução aquosa para converter o elemento em seu respectivo hidreto volátil (Reação 2).



Onde, M é o elemento, *m* o estado de oxidação do elemento e *n* é o número de coordenação do hidreto.

Contudo, a teoria da geração de espécies voláteis via hidrogênio nascente tem sido amplamente contestada. Um dos estudos fundamentais para essa objeção, conduzido

por Qiu e colaboradores¹⁶⁴, demonstrou que a formação de hidretos voláteis ocorre não apenas em meio ácido (condição em que ocorre a hidrólise do NaBH₄, mas também em meio básico).

Em 2011, a IUPAC publicou um relatório técnico com o objetivo de elucidar os mecanismos decorrentes da CVG.¹⁶⁵ Segundo o relatório, o modelo proposto por D'Ulivo e colaboradores(165) consolidou-se como modelo mais preciso para descrição para a formação de espécies voláteis. Este modelo postula que a formação de hidretos é mediada por espécies de boranos (BH₄⁻), e não por hidrogênio atômico, sendo o H₂ apenas um subproduto da reação de hidrólise.

O processo de geração de hidretos é mediado pela interação entre os analitos e o agente redutor, o que desencadeia uma série de reações consecutivas, descritas a seguir:

- i) Decomposição do precursor: hidrólise do agente redutor com a consequente formação de espécies de boranos como intermediários reacionais.
- ii) Derivatização: reação entre o analito (M) e os boranos intermediários para a formação das espécies voláteis.

Nesse mecanismo, os átomos de hidrogênio presentes no hidreto final são oriundos de diferentes moléculas de tetraidroborato. Esse processo pode ser representado pela formação sucessiva de complexos analito-borano e intermediários de hidretos. As reações envolvidas para a formação de AsH₃ a partir do As(III) estão representadas na Figura 9.

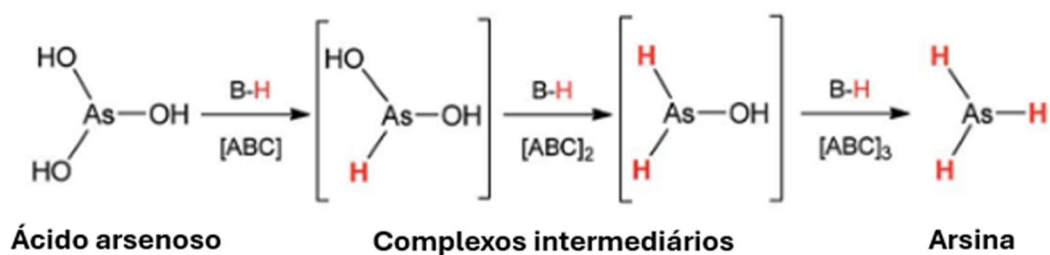


Figura 9. Reações químicas para formação de AsH₃. Adaptado de D'Ulivo.¹⁶⁶

A formação dos intermediários de boranos é regida pela cinética de hidrólise do agente redutor, as condições reacionais exercem influência direta na eficiência de geração dos hidretos para a determinação de As. Na literatura, observa-se uma ampla diversidade de concentrações de reagentes e condições de acidez, as quais são otimizadas em função da especiação química do As, da técnica instrumental empregada e da matriz da amostra utilizada.

No entanto, para a determinação de As total utilizando a metodologia de CVG, um desafio crítico reside na conversão de espécies orgânicas em hidretos voláteis. Essa dificuldade decorre da cinética de reação superior para as espécies inorgânicas de As frente às espécies organoarsênicas durante o processo de derivatização. Convencionalmente, a otimização das condições reacionais é realizada empregando a espécie inorgânica de As(III), devido a sua maior cinética de reação para a geração de AsH₃.

Katarzyna Jaworek e Marianna Czaplicka³⁹ evidenciaram que a determinação de As total em amostras de água por geração de hidretos acoplada à espectrometria de absorção atômica (HG-AAS) é limitada pela estrutura molecular dos compostos organoarsênicos e por suas respectivas concentrações. O estudo demonstrou que a técnica produz respostas analíticas heterogêneas dependendo da espécie analisada. Enquanto o PAA apresentou uma taxa de conversão de aproximadamente 76%, o DMAA exibiu uma eficiência de apenas 10% do As total em solução. No caso do *p*-ASA, os resultados demonstraram ainda uma ausência de relação linear, no qual regrediu significativamente de 81,6% para 17,0% à medida que a concentração do analito em solução aumentava.

Tais evidências confirmam que a quantificação de espécies organoarsênicas via CVG, na ausência de uma etapa de pré-tratamento, pode resultar em respostas analítica de baixa exatidão. A baixa reatividade destes compostos frente ao agente redutor decorre, primordialmente, da estabilidade das ligações As-C, que impede a transferência direta de hidrogênio a partir dos intermediários boranos. Consequentemente, para a quantificação de As total em amostras contendo analitos, como o *p*-ASA, torna-se indispensável a inclusão de uma etapa de pré-tratamento visando a conversão do As orgânico em uma forma inorgânica.

3.10. Técnicas de preparo de amostra para espécies orgânicas de As

A eficiência da CVG varia significativamente entre as espécies de As. Enquanto as formas inorgânicas e os derivados metilados (MMA e DMA) reagem com o agente redutor para formar espécies voláteis de As, compostos organoarsênicos de maior complexidade, como arsenobetaína AsB, AsL e AsS, não são passíveis de redução direta sob condições convencionais.^{39,167}

Uma estratégia adotada para a determinação de As total em matrizes contendo compostos organoarsênicos baseia-se na conversão prévia destes compostos em iAs,

mediante a processos oxidativos. A digestão ácida assistida por micro-ondas (MW AD) promove a oxidação da matéria orgânica ao operar sob elevadas temperaturas e pressões em sistemas fechados. O emprego de ácidos oxidantes, como o HNO_3 , promove a oxidação, principalmente da matéria orgânica, que possibilita o rompimento das ligações C-As, etapa essencial para conversão de formas orgânicas de As em iAs. Contudo, espécies altamente estáveis, como a AsB, demandam condições reacionais mais agressivas, envolvendo meios fortemente ácidos e temperaturas elevadas.¹⁶⁸

Cava-Montesino e colaboradores¹⁶⁹ avaliaram a decomposição de AsB em diferentes condições HNO_3 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ e $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, sob diferentes proporções de mistura e combinados com NaF. A condição de mistura de HNO_3 concentrado e H_2SO_4 concentrado na proporção 1:2, sob um programa de temperatura atingindo 200 °C, promoveu resultados de 97 – 99% de recuperação. Essa condição ácida apresentou resultados de recuperação significativamente superior quando comparados ao uso isolado de HNO_3 concentrado, que obteve resultados de recuperação de 0% a 180 °C e 11% a 240 °C.

O emprego da digestão ácida como método de preparo de amostras impõe diversas limitações analíticas, tais como o uso de reagentes concentrados e altamente corrosivos, o risco de perdas por volatilização e maior probabilidade de contaminações cruzadas. Adicionalmente, as etapas de manuseio da amostra podem promover erros laboratoriais devido às perdas acidentais do analito. Particularmente em sistemas CVG, a acidez residual configura-se como um fator limitante, uma vez que concentrações na presença de ácido oxidantes podem atuar como interferente nas reações de redução e nas reações paralelas para formação de AsH_3 .

Como alternativa mais segura e sustentável, o preparo de amostra assistido por irradiação UV destaca-se pela sua elevada eficiência na degradação de matrizes orgânicas e na conversão de espécies orgânicas de As em iAs. A técnica promove a clivagem das ligações As-C sob condições brandas de temperatura e pressão, exigindo menores adições de reagentes e diminuindo a geração de efluentes quando comparadas a MW AD. Adicionalmente, o processamento da amostra pode ser realizado em um único frasco (geralmente frascos de quartzo), o que minimiza a manipulação da amostra e reduz erros sistemáticos ligados a perdas e contaminações.

A eficiência da irradiação UV como etapa de preparo de amostra para a determinação de As total foi investigada por Castro e colaboradores¹⁷⁰, que demonstram aplicabilidade para as espécies de iAs e espécies orgânicas de As, incluindo AsB. Para AsB, espécie menos reativa à técnica de CVG, foi obtida uma conversão total em As(V)

em um tempo de 60 minutos sob condições de pH 11. Os resultados obtidos evidenciaram uma recuperação de aproximadamente 93% em amostras de água do mar enriquecidas com as espécies orgânicas e inorgânicas estudadas. O método foi validado e empregado com sucesso na determinação de As total em 11 pontos de amostragem na costa da Galiza, Espanha.

Embora os impactos ambientais no uso de organoarsênicos derivados da atividade pecuária sejam bem documentados, assim como as vantagens no emprego da irradiação UV como etapa de preparo de amostra para determinação de As total via CVG, a aplicação desta técnica para matrizes aquosas que contém *p*-ASA permanece pouco investigada. Até o presente momento, não foram identificados estudos que utilizem a decomposição assistida por UV como etapa prévia para determinação de As total em amostras contaminadas com *p*-ASA.

Apesar da irradiação UV como etapa de preparo de amostra seja ainda pouco explorada na literatura analítica, o comportamento fotoquímico do *p*-ASA tem sido objeto de diversos estudos para compreensão da persistência e transformações em contexto ambiental.^{41,171-173} Esses estudos detalham os mecanismos de degradação da estrutura orgânica do *p*-ASA e a dinâmica de interconversão de espécies de As, permitindo prever condições ideais para a liberação de iAs para o meio. Conseqüentemente, a elucidação desses fenômenos em matrizes naturais fornece subsídios fundamentais para o desenvolvimento de métodos de preparo de amostras, garantindo a exatidão na quantificação de As total em amostras ambientais complexas.

A especiação química do *p*-ASA exerce uma influência direta sobre a reatividade do composto sob a radiação UV. O *p*-ASA possui constantes de acidez (pK_a) de 2,00, 4,02 e 8,92, coexistindo em quatro formas distintas conforme o pH do meio (Figura 10a): a forma catiônica ($HASA^+$) em pH fortemente ácido, a forma zwitteriônica (*p*-ASA) em faixas intermediárias, e as formas aniônicas (ASA^- e ASA^{2-}), que se tornam as espécies predominantes em condições básicas.¹⁷² A forma química em que o *p*-ASA se apresenta no meio afeta a taxa de eficiência de fotólise direta, visto que a desprotonação do grupo arsênico modifica a densidade eletrônica e promove o alongamento da ligação As-C, facilitando sua clivagem. Nesse sentido, Xu e colaboradores¹⁷² evidenciaram que a taxa de fotólise para ASA^{2-} ($k = 9,4 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$) é cerca de 50 vezes maior que a forma $HASA^+$ ($k = 0,2 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$). Além da cinética, os produtos de degradação formados também variam conforme o pH inicial em solução, como apresentado na Figura 10b. Para condições

ácidas, a fotodegradação gera predominantemente As(III) e *p*-aminofenol, enquanto em condições sob pH elevado (pH > 9), é gerado As(V) e anilina.

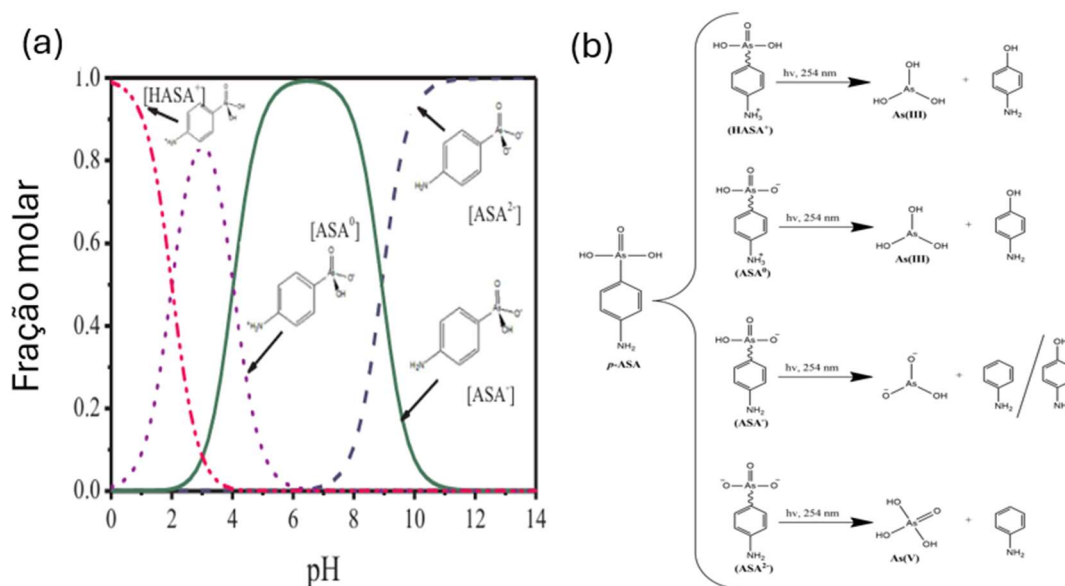


Figura 10. (a) Efeito do pH na formação de espécies e (b) fotodegradação do *p*-ASA. Adaptado de Xu et al.¹⁷²

Ainda no estudo de Xu e colaboradores¹⁷², os autores indicaram que a fotólise direta do *p*-ASA, sob irradiação UV isolada, é significativamente mais eficiente em meios anaeróbicos do que em soluções aeróbicas. Esse efeito inibitório é ainda mais pronunciado em condições alcalinas, na qual a taxa de degradação de *p*-ASA é cerca de 50 vezes menor quando comparada a soluções ácidas. Tal comportamento é atribuído devido a presença de oxigênio dissolvido, que atua como um supressor da irradiação UV incidida na molécula de *p*-ASA, e assim, reduzindo a cinética de clivagem da ligação As-C. Esses dados evidenciam que a presença de oxigênio dissolvido, componente frequente em matrizes de águas superficiais, promove uma estabilização da molécula de *p*-ASA, dificultando sua conversão em espécies inorgânicas.

Por outro lado, os resultados de Czaplicka e colaboradores⁴² demonstraram que, embora a fotólise do *p*-ASA por irradiação UV isolado apresente baixa eficiência em meio ácido, com taxa de degradação de apenas 18% após 360 minutos de irradiação, a introdução de agentes oxidantes promove um acréscimo no desempenho do processo. Em processos oxidativos avançados (POA), como os sistemas de irradiação UV combinado com ozônio (O₃) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂), a radiação promove a geração de radicais •OH, espécies altamente reativas que aceleram a cinética de oxidação. Entre os sistemas avaliados pelos autores, a condição combinada UV/H₂O₂ promoveu a maior taxa

de decomposição de *p*-ASA (100%) em apenas 140 minutos, para condições ácidas (pH = 2).

Diferentemente dos processos naturais de fotólise de ação direta em matrizes aquosas aeradas, o oxigênio presente em POA viabiliza rotas de oxidação indireta que, mesmo em condições ácidas, favorecem a decomposição do *p*-ASA e subsequente liberação de iAs para o meio. Diante da carência de estudos que integrem POA ao preparo de amostras para determinação de As total pelas técnicas espectrométricas não-cromatográficas, torna-se fundamental investigar parâmetros reacionais que viabilizem a conversão total do analito em espécies reativas via CVG.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Reagentes e soluções

Todas as soluções foram preparadas com água ultrapura com resistividade de 18,2 MΩ cm, obtida através do sistema de purificação Milli-Q® Integral 5 (Millipore). Os ácidos clorídrico (HCl, 37%, m m⁻¹, Supelco, USA) e nítrico (HNO₃, 65% m m⁻¹, Supelco, USA) de grau analítico foram submetidos a um processo adicional de purificação por destilação abaixo do ponto de ebulição (*sub-boiling*), utilizando o sistema Distillacid BSB-939-IR (Berghof).

A solução estoque de *p*-ASA foi preparada a partir da dissolução do sal (Sigma-Aldrich, Alemanha) em água ultrapura, com concentração final de 500 mg L⁻¹. Essa solução foi armazenada protegida da luz, envolta em papel alumínio, a fim de evitar a degradação do analito.

Todos os reagentes utilizados na etapa de síntese do UiO-66 possuíam grau de pureza analítica (≥99%) obtidos da marca Sigma-Aldrich. Os reagentes cloreto de zircônio(IV) (ZrCl₄), ácido tereftálico (H₂BDC) e dimetilformamida (DMF) foram utilizados como reagente metal-quelante, ligante orgânico e solvente, respectivamente.

Para o estudo da influência do pH do processo de adsorção, as soluções do meio tiveram seus valores ajustados nas faixas de 4,0; 5,0; 6,0; 7,0 e 8,0, mediante a adição de soluções de HCl 0,1 mol L⁻¹ e NaOH 0,1 mol L⁻¹. A avaliação de potenciais interferentes no processo adsorptivo foi realizada empregando-se soluções padrão contendo os íons Na⁺ (Vetec, Brasil), Mg²⁺ (SpecSol, Brasil) e PO₄³⁻ (SPEX CertiPrep, EUA). A solução estoque de fluoreto (F⁻) foi preparada pela dissolução de fluoreto de sódio (NaF, Merck, Alemanha). Já as soluções estoque de carbono orgânico dissolvido (COD) foram preparadas individualmente a partir da dissolução de ácido cítrico, ácido oxálico e ácido húmico (Merck, Alemanha), na concentração de 500 mg L⁻¹. Os experimentos de interferência foram conduzidos sem ajuste de pH (pH final em torno de 5,3 ± 0,5).

Para a determinação de As via CVG, a solução redutora foi preparada diariamente por meio da dissolução do NaBH₄ (98% de pureza, Acros Organics, EUA) em solução de NaOH (99% de pureza, Vetec, Brasil). A solução estoque de As(III) foi preparada pela dissolução de As₂O₃ (Merck, Alemanha) em água previamente desgaseificada por sonicação, visando à remoção do oxigênio dissolvido e prevenção da oxidação do As(III). A solução de trabalho de As(V) foi preparado a partir da diluição da solução de As(V) (SpecSol, Brasil). Na avaliação da etapa de pré-redução, foram

empregados os reagentes L-cisteína ($\geq 97\%$ de pureza, Merck, Alemanha), iodeto de potássio (KI, $\geq 99\%$ de pureza, Merck, Alemanha) e tioureia ($\geq 99\%$ de pureza, Merck, Alemanha).

4.2. Amostras

Amostras de águas naturais (bruta) e potáveis (tratada) foram fornecidas pelo Departamento Municipal de Água e Esgotos (DMAE), provenientes de três ETAs em Porto Alegre, RS: Moinhos de Vento (MV), São João (SJ) e Menino Deus (MD). Em cada unidade, as coletas foram realizadas em julho de 2024, nos pontos de captação (entrada) e de saída do sistema de tratamento. Ressalta-se que o período amostral foi realizado durante as enchentes históricas que atingiram o Rio Grande do Sul, condição que conferiu às matrizes um maior potencial de poluição. O detalhamento geográfico dos pontos de coleta está apresentado na Figura 11.



Figura 11. Mapa de localização das ETAs do município de Porto Alegre/RS. Em azul, destacam-se os pontos de coleta de água bruta e tratada utilizados no estudo. Fonte: Adaptado de DMAE.

As amostras foram acondicionadas em frascos previamente submetidos ao protocolo de descontaminação estabelecido pelo laboratório. Imediatamente após a coleta, as amostras foram acondicionadas em caixas térmicas sob refrigeração e transportadas ao laboratório. Para a remoção de material particulado em suspensão, as amostras foram filtradas em filtros de seringa de nylon com porosidade de 0,45 μm (Merck Millipore). Por fim, as alíquotas foram armazenadas em frascos sob refrigeração (aprox. 4 °C) até o momento das análises.

4.3. Instrumentação

Todas as pesagens dos materiais sólidos foram realizadas em balança analítica (XS105, Mettler Toledo, EUA) com limite de leitura de 0,01 mg e capacidade de 120 g.

As medidas de pH das soluções foram realizadas utilizando um pHmetro/ionmetro modelo 781 (Metrohm, Suíça). O sistema foi equipado com um eletrodo seletivo para íons H⁺, um eletrodo de referência de Ag/AgCl e um sensor de temperatura Pt1000.

A estrutura cristalina do UiO-66 foi investigada por difratometria de raios X (DRX) utilizando um difratômetro Rigaku, modelo Miniflex II Desktop. As análises foram conduzidas empregando radiação de Cu K α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), com corrente de 10 mA e voltagem de 30 kV. A faixa de 2θ avaliada foi de 3 a 50°, com uma resolução de 0,02°. Os resultados do UiO-66 foram comparados com a base de dados CCDC (The Cambridge Crystallographic Data Centre).

A análise morfológica foi realizada por MEV utilizando um microscópio Zeiss, modelo EVO 10 (Carl Zeiss, Alemanha). As imagens foram adquiridas utilizando filamento de tungstênio, operando sob uma tensão de aceleração de 0,2 até 30kV.

As análises termogravimétricas foram realizadas em um analisador termogravimétrico modelo Q50 (TA Instruments). As amostras foram aquecidas em cadinhos de alumina (Al₂O₃) da temperatura ambiente até 900 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Os experimentos foram conduzidos sob fluxo dinâmico de atmosfera inerte, com vazão de gás de 40 mL min⁻¹.

As propriedades texturais dos materiais foram avaliadas por meio de isotermas de adsorção e dessorção física de gás N₂, sob resfriamento a -196 °C, utilizando um equipamento Micromeritics, modelo TriStar II 3020. Previamente às análises, os sólidos foram submetidos a um pré-tratamento térmico a 120 °C sob vácuo por um período de 12 horas.

As análises de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas em um espectrômetro Cary 630 (Agilent), acoplado a um acessório de Refletância Total Atenuada (ATR) de reflexão única (*single point*) e cristal de seleneto de zinco (ZnSe), operando com ângulo de incidência de 45°. O equipamento utilizou um detector de sulfato de triglicina deuterada (dTGS) de 1,3 mm de diâmetro, resfriado termoeletricamente. Para as medidas, a amostra sólida foi depositada diretamente sobre a superfície do cristal. Os espectros foram coletados na faixa de 4000 a 650 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹ e média de 32 varreduras.

As análises de Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS) e de Potencial Zeta foram realizadas em um equipamento Litesizer 500 (Anton Paar, Áustria), modelo FM10, dotado de laser de 658 nm. As medidas foram conduzidas sob temperatura controlada de 20 °C, utilizando ângulo de detecção de 175°. Para garantir a confiabilidade estatística,

as amostras foram analisadas em triplicata de medida, onde cada medição consistiu em um tempo de integração de 10 s. O critério de aceitação dos dados foi definido pelo modo automático do software, processando um número otimizado de corridas (runs) para cada leitura, com um rigor de aceitação de 50% das corridas executadas para o cálculo da média final.

Para a determinação da concentração As total na solução de *p*-ASA foi utilizado um Espectrômetro de Absorção Atômica com Forno de Grafite (GF AAS) (modelo PinAAcle 900T, PerkinElmer) acoplado a um amostrador automático AS 900. Foi utilizado um tubo de grafite com plataforma L'vov integrada, com recobrimento pirolítico e com aquecimento transversal. O programa de aquecimento e as condições de análise seguiram conforme as recomendadas pelo fabricante.

As medidas de concentração residual de *p*-ASA após a etapa de adsorção foram realizadas subsequentemente utilizando-se um espectrofotômetro de absorção molecular na região do ultravioleta-visível (UV-Vis), modelo T90+ (PG Instruments, Reino Unido).

As concentrações de carbono orgânico total (COT) dissolvido, especificamente para a avaliação de interferentes orgânicos, foi realizada em um analisador Multi N/C 2100S (Analytik Jena, Alemanha) equipado com amostrador automático (AS60, Analytik Jena, Alemanha). As análises foram realizadas via combustão catalítica das amostras a 850 °C para a conversão em CO₂, o qual foi quantificado por um detector de infravermelho não dispersivo com sistema de radiação focalizada (NDIR, Analytik Jena, Alemanha).

Os ensaios de adsorção foram realizados sob agitação em uma mesa agitadora orbital com controle de temperatura (modelo OXY 303T, Oxylab, Brasil). Todos os experimentos foram conduzidos sob agitação horizontal constante a 25 °C. Após os ensaios de adsorção em batelada, a fase sólida foi separada da solução contendo o adsorbato remanescente por centrifugação, utilizando uma centrífuga (modelo K14-5000M, Kasvi, Brasil).

A determinação elementar das amostras foi realizada em um espectrômetro de emissão óptica com plasma de micro-ondas (MIP OES, modelo 4210 MP-AES, Agilent, EUA). O gás N₂ utilizado para a manutenção do plasma foi fornecido por um gerador (modelo 4107, Agilent, EUA) com pureza mínima de 99,5%, operando com vazão de 25 L min⁻¹ e pressão máxima de 65 psi. O gerador foi alimentado por um compressor de ar isento de óleo (modelo CSV 20/250, Schulz, Brasil). A ignição do sistema foi realizada

com argônio (Ar) de pureza 99,0%, acondicionado em cilindro de 60 L integrado ao equipamento.

Para a realização das determinações elementares via MIP OES, foram empregados dois sistemas de introdução de amostras: o sistema de nebulização convencional e o sistema de introdução multimodo (MSIS), este último operando no modo de geração de vapor químico (CVG). A instrumentação e as condições operacionais otimizadas para ambos os sistemas estão detalhadas na Tabela 4. Para o sistema de introdução de amostras via nebulização pneumática, as condições operacionais de cada analito foram otimizadas automaticamente pelo software do equipamento. Os parâmetros otimizados encontram-se listados na Tabela I, apresentada no Apêndice. Adicionalmente, foi utilizada uma bomba peristáltica auxiliar (Ismatec, Suíça) de 8 canais com taxa de fluxo de 0,002 a 44 mL/min. A bomba peristáltica auxiliar foi utilizada para o resíduo.

Tabela 4. Condições operacionais do sistema convencional e do MSIS

Parâmetro	Sistema convencional	MSIS
Frequência de Microondas, MHz	2450	2450
Potência de Microondas, W	1000	1000
Vazão do gás do plasma (N ₂), L min ⁻¹	20	20
Vazão do gás do plasma (Ar), L min ⁻¹	1,5	1,5
Vazão do gás de resfriamento, L min ⁻¹	25	25
Vista de observação do plasma	Axial	Axial
Tipo de nebulizador	OneNeb	Cônico
Introdução da amostra	Manual	Manual
Velocidade da bomba de captação, rpm	15 (80 ^a)	12
Velocidade da bomba de resíduo, rpm	15	20
Tempo de captação de amostra, s	60 ^a	40
Tempo de estabilização, s	20	40
Correção de fundo	Automático	Automático
Elementos analisados	Al, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr e Zn	As
Fluxo de nebulização	Conforme elemento ^b	0,5
Posição de visualização	Conforme elemento ^b	30
Tempo de leitura (s)	Conforme elemento ^b	10
Replicatas	3	3

a. Condição instrumental apenas durante a etapa de captação; b. valores otimizados conforme o elemento (condições apresentadas na Tabela I, Apêndice).

Os ensaios de fotodegradação foram realizados em uma câmara de irradiação BS-02 (Opsytec Dr. Gröbel GmbH, Alemanha), com paredes internas espelhadas. O equipamento foi configurado com oito lâmpadas de vapor de mercúrio UV-C de 15 W cada, totalizando uma potência de irradiação de 120 W na faixa de 100 - 280 nm. As lâmpadas foram configuradas na parte superior da câmara de irradiação com uma distância fixa de 10 cm da superfície da solução.

4.4. Avaliação da potencialidade do UiO-66 na adsorção de *p*-ASA em amostras de águas brutas e potáveis

4.4.1. Síntese e caracterização do UiO-66

O adsorvente UiO-66 foi sintetizado em parceria com o Laboratório de Reatividade e Catálise (LRC) da UFRGS, seguindo a metodologia de síntese proposta por Santiago-Portillo e coautores.¹⁷⁴ O procedimento consistiu na dissolução de 3 mmol de H₂BDC e 3 mmol de ZrCl₄ em 6 mL de DMF. A mistura reacional foi transferida para uma autoclave de aço inoxidável com copo de Teflon® e aquecida estaticamente a 120 °C durante 24 horas.

Posteriormente, o material sólido foi separado utilizando um sistema de filtração a vácuo, lavado com alíquotas de DMF e seco em estufa a 80 °C até massa constante. Por fim, o material foi acondicionado em frascos de poliestireno e encaminhado para caracterização físico-química, empregando as técnicas de DRX, MEV, DLS, BET, TGA e Potencial Zeta.

4.4.2. Avaliação da eficiência de adsorção do UiO-66

A avaliação da eficiência e a otimização do processo adsorptivo foram conduzidas conforme o esquema experimental sistematizado na Figura 12. Os experimentos de adsorção foram realizados em frascos de polipropileno, utilizando uma massa fixa de 5 mg do material adsorvente (UiO-66) em contato com 5 mL da solução contendo *p*-ASA. O sistema foi mantido sob agitação constante em mesa agitadora orbital com temperatura controlada a 25 °C. Após o tempo de contato estabelecido, as amostras foram submetidas à centrifugação para a separação do adsorvente, sendo o processo repetido para assegurar a completa remoção do material em suspensão. A concentração remanescente de *p*-ASA no sobrenadante foi quantificada por espectrofotometria de absorção molecular na região do ultravioleta (UV-Vis), utilizando o comprimento de onda de máxima absorção em 253 nm. Para fins de quantificação, utilizou-se uma curva de calibração externa com faixa de concentração entre 1 e 20 mg L⁻¹, cujo gráfico é demonstrado na Figura I localizada no apêndice.

A investigação da influência do pH sobre o equilíbrio adsorptivo foi realizada seguindo o fluxograma experimental na Figura 12a. Para tal, empregou-se uma concentração inicial de 100 mg L⁻¹ de *p*-ASA, com o pH das soluções de trabalho previamente ajustado para a faixa em estudo. Os ensaios foram conduzidos sob agitação constante por um período de 90 min. A eficiência do processo foi expressa em termos de

porcentagem de remoção, calculada conforme a Equação 4, que relaciona as concentrações inicial (C_0) e residual (C_e) de *p*-ASA no meio aquoso.

$$\% \text{ de remoção} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100 \quad \text{Equação 4}$$

O estudo das isotermas de adsorção foi realizada em triplicata, conforme as condições estabelecidas na Figura 12b, empregando-se soluções de *p*-ASA em água deionizada (pH = 3,5) nas concentrações de 5; 20; 35; 50; 65; 80; 95; 110; 125; 140; 155; 170; e 185 mg L⁻¹. A faixa de concentração foi estabelecida considerando o limite de quantificação instrumental por UV-Vis para o ponto inferior e a observação da tendência de saturação do adsorvente para o ponto superior. Para assegurar que o sistema atingisse o equilíbrio termodinâmico necessário, estabeleceu-se um tempo de contato de 20 horas (*overnight*). Após o período de adsorção, a concentração residual de *p*-ASA no sobrenadante foi determinada, aplicando-se diluições na proporção 1:10 (v/v), sempre que a absorbância da amostra excedia a faixa de linearidade do método. A fim de compreender a natureza da interação entre o adsorvente e o adsorbato, os dados experimentais foram submetidos ao ajuste por modelos não lineares de adsorção. Para tanto, aplicaram-se as isotermas de Langmuir e Freundlich, cujas expressões matemáticas são apresentadas nas Equações 5 e 6, respectivamente.

$$q_e = \frac{q_{\text{máx}} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad \text{Equação 5}$$

Onde: q_e é a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg g⁻¹); $q_{\text{máx}}$ é a capacidade máxima de adsorção da monocamada (mg g⁻¹); K_L é a constante de afinidade de Langmuir; C_e é a concentração residual do adsorbato no equilíbrio (mg L⁻¹).

$$q_e = K_F \cdot C_e^n \quad \text{Equação 6}$$

Onde: q_e é a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg g⁻¹); C_e é a concentração residual do adsorbato no equilíbrio (mg L⁻¹); K_F é a constante de Freundlich; n é o fator de heterogeneidade.

A investigação da cinética de adsorção foi realizada sob as condições experimentais descritas na Figura 12c, empregando-se uma concentração inicial de 75 mg L⁻¹ de *p*-ASA em meio de água deionizada. Os ensaios foram conduzidos em intervalo de tempo pré-determinados de 1; 2; 3; 4; 5; 10; 15; 30; 45; 60; 75; 90; 105; 120; 150; 180; e 240 min, referentes ao período de agitação controlada do sistema. Para a descrição do

mecanismo cinético e determinação das constantes de velocidade, os dados experimentais foram ajustados aos modelos matemáticos não-lineares de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e ao modelo de ordem fracionária de Avrami, conforme apresentados nas equações 4, 5 e 6, respectivamente.

$$q_t = q_e \cdot (1 - e^{-k_1 \cdot t}) \quad \text{Equação 7}$$

Onde: q_t é quantidade de adsorvida no tempo t (mg g^{-1}); q_e é a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg g^{-1}); K_1 é a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem (L mol^{-1}); t é o tempo de contato (min).

$$q_t = \frac{q_e^2 \cdot K_2 \cdot t}{1 + q_e \cdot K_2 \cdot t} \quad \text{Equação 8}$$

Onde: q_t é quantidade de adsorvida no tempo t (mg g^{-1}); q_e é a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg g^{-1}); K_2 é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem (min^{-1}); t é o tempo de contato (min).

$$q_t = q_e \cdot [1 - e^{-(K_{av} \cdot t)^n}] \quad \text{Equação 9}$$

Onde: q_t é quantidade de adsorvida no tempo t (mg g^{-1}); q_e é a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg g^{-1}); K_{AV} é a constante de velocidade de Avrami (min^{-1}); n é expoente de Avrami; t é o tempo de contato (min).

A seletividade e o impacto da presença de interferentes no processo de adsorção de *p*-ASA foram investigados conforme o delineamento experimental apresentado na Figura 12d. Para esses ensaios, utilizou-se uma concentração de *p*-ASA de 100 mg L^{-1} , avaliando a influência de espécies iônicas e orgânicas que comumente coexistem em matrizes aquosas. A investigação incluiu a presença de íons catiônicos (Na^+ e Mg^{2+}) e aniônicos (PO_4^{3-} e F^-), além da presença de carbono dissolvido provenientes dos ácidos cítrico, oxálico e húmico. As espécies interferentes foram testadas em dois níveis de concentração, 10 mg L^{-1} e 100 mg L^{-1} , mantendo o sistema sob agitação por um período de 45 minutos. A investigação de seletividade de adsorção foi realizada por meio de ensaios comparativos, nos quais a eficiência de adsorção do *p*-ASA na presença de cada espécie interferente foi contrastada com o desempenho obtido no sistema de controle (água deionizada). Para a quantificação da capacidade de remoção e a avaliação do impacto causado pelos competidores, utilizando a Equação 1.

A aplicação do adsorvente em matrizes reais foi investigada conforme o delineamento apresentado na Figura 12e, utilizando amostras provenientes das três ETAs estudadas. Para os ensaios, alíquotas de água natural (entrada) e potável (saída) foram fortificadas com de *p*-ASA com concentração final de 100 mg L⁻¹. O processo adsorptivo foi conduzido sob as mesmas condições experimentais descritas anteriormente, mantendo o tempo de contato fixo de 45 minutos. A avaliação da capacidade adsorptiva do material foi quantificada mediante a aplicação da equação 1, o que permitiu contrastar o desempenho do adsorvente em matrizes de águas naturais e potáveis com os resultados obtidos em condições na ausência de matriz (água deionizada).

A estabilidade do UiO-66 foi avaliada por meio de cinco ciclos sucessivos de adsorção utilizando as matrizes de águas naturais e potáveis fortificadas com 25 mg L⁻¹ de *p*-ASA. Após cada ciclo, o material foi separado por centrifugação, lavado com água ultrapura, seco em estufa até massa constante e reinserido em uma nova alíquota da matriz para um novo ciclo de adsorção. Testes de dessorção foram realizados pontualmente empregando soluções de HCl e NaOH 0,01 mol L⁻¹ sob agitação por 24 horas.

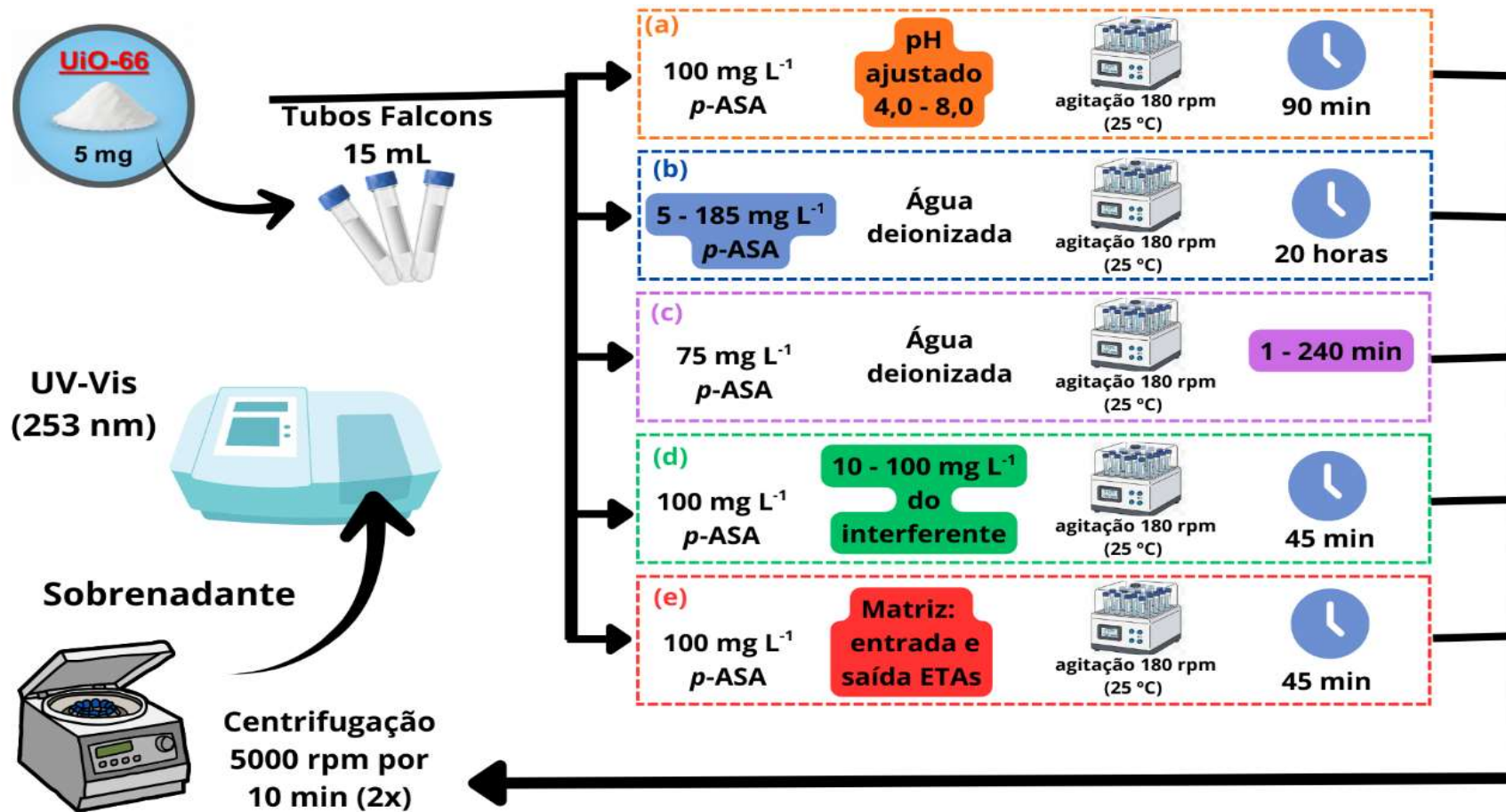


Figura 12. Fluxograma experimental para o estudo de adsorção de *p*-ASA utilizando UiO-66: (a) avaliação da influência do pH (4,0 a 8,0); (b) ensaios de isotermas de adsorção (5 a 185 mg L⁻¹); (c) estudo cinético (1 a 240 min); (d) avaliação da seletividade na presença de interferentes iônicos e orgânicos; (e) aplicação em matrizes reais de água naturais e potáveis

4.5. Desenvolvimento de uma metodologia para determinação de As total por CVG-MIP OES

4.5.1. Otimização das condições instrumentais e reacionais

As condições instrumentais iniciais para determinação de As via MIP OES, como a vazão do gás de nebulização ($0,6 \text{ L min}^{-1}$) e a posição de visualização do plasma (posição axial, 0), foram previamente ajustadas de forma automatizada via *software* do equipamento, empregando uma solução de As(III) na concentração de $100 \mu\text{g L}^{-1}$.

A otimização dos demais parâmetros instrumentais e reacionais, incluindo a configuração do sistema, concentração de NaBH_4 e HCl e o comprimento de onda de emissão, foi realizada de forma univariada. Os parâmetros instrumentais e as condições reacionais avaliadas na etapa de otimização são sumarizados na Tabela 5.

Tabela 5. Parâmetros instrumentais e condições reacionais avaliados na otimização do sistema MSIS para a determinação de As.

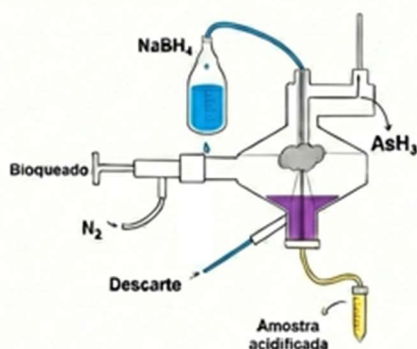
Parâmetro variado	Condições avaliadas	Condições fixas
Configuração do sistema ^a	1, 2, 3	NaBH_4 1,0% m/v, HCl 1,0 mol L^{-1} , 228,812 nm
Concentração de NaBH_4 (% m/v)	0,0 – 1,75	Configuração 2 ^b , HCl 1,0 mol L^{-1} , 228,812 nm
Concentração de HCl (mol L^{-1})	0,0 – 1,75	Configuração 2 ^b , NaBH_4 1,0% m/v, 228,812 nm
Comprimento de onda (nm)	188,979 (I), 193,695 (I), 197,198 (I), 228,812 (I), 234,984 (I)	Configuração 2 ^b , NaBH_4 1,0% m/v, HCl 1,0 mol L^{-1}

^a As configurações do sistema estão apresentadas na Figura 13.

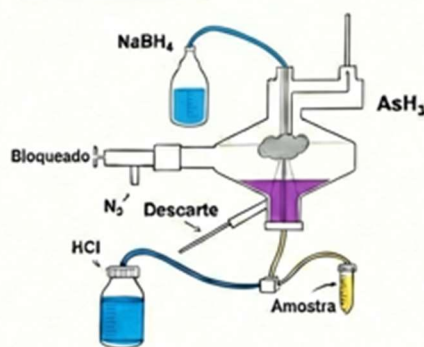
^b A “configuração 2” foi selecionada como condição otimizada na primeira etapa.

A definição da configuração do sistema de introdução de amostras foi estabelecida como a etapa inicial de otimização deste estudo, visto que esta variável exerce influência direta na cinética da reação entre o As e os reagentes precursores de hidretos. As diferentes configurações avaliadas para o sistema estão representadas na Figura 13.

Sistema 1



Sistema 2



Sistema 3

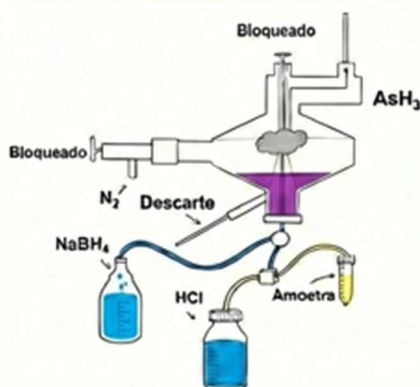


Figura 13. Desenho esquemático das diferentes configurações do sistema MSIS de introdução de amostra avaliadas neste trabalho.

Posteriormente, foi avaliada a concentração do agente redutor nas concentrações de 0,0 (branco); 0,25; 0,50; 0,75; 1,0; 1,25; 1,5; 1,75 % (m/v) de NaBH₄. Todas as soluções foram preparadas em meio de NaOH 0,1% (m/v). Em seguida, a concentração do agente acidificante foi otimizada nas concentrações de 0,0 (branco); 0,25; 0,50; 0,75; 1,0; 1,25; 1,5; 1,75 mol L⁻¹ de HCl.

Subsequentemente, foi realizada a seleção do comprimento de onda analítico mais adequado para a determinação de As. Para isso, curvas de calibração foram avaliadas no intervalo de concentração de 2,5 – 25,0 µg L⁻¹ nas linhas de emissão de 188,979 (I); 193,695 (I); 197,198 (I); 228,812 (I); e 234,984 (I) nm, utilizando as condições instrumentais e reacionais previamente otimizadas. Os critérios de seleção basearam-se no coeficiente de determinação (R²) e na sensibilidade (coeficiente angular) obtidas na faixa linear de trabalho. Adicionalmente, a partir de dez medições consecutivas do branco analítico (n = 10), foram calculadas as figuras de mérito para cada linha de emissão: a razão sinal-fundo (SBR, Equação 11), a concentração equivalente ao fundo (BEC,

Equação 12) e o LD (Equação 13). Para fins de comparação de intensidade foi utilizado uma solução padrão de 10 µg L⁻¹.

$$\text{SBR} = \frac{I_{\text{total}} - I_{\text{fundo}}}{I_{\text{fundo}}} \quad \text{Equação 10}$$

Onde: I_{fundo} é a intensidade de sinal analítico proveniente do branco analítico; I_{total} é a intensidade medida pelo equipamento para uma solução padrão (amostra + fundo).

$$\text{BEC} = \frac{I_{\text{fundo}}}{I_{\text{total}} - I_{\text{fundo}}} \times C \quad \text{Equação 11}$$

Onde: I_{fundo} e I_{total} sendo intensidade de sinal de fundo e amostra, respectivamente; C é a concentração da solução padrão.

$$\text{LD} = \mu_{\text{branco}} + 3 \cdot \sigma_{\text{branco}} \quad \text{Equação 12}$$

Onde: μ_{branco} e σ_{branco} é a média e desvio da leitura de 10 brancos, respectivamente.

4.5.2. Avaliação da etapa de pré-redução

A etapa de pré-redução foi avaliada visando a conversão integral das espécies de iAs para a forma de As(III), condição necessária para a análise subsequente. Para tanto, foram investigadas diferentes condições de pré-redução, descritas a seguir: (A) L-cisteína 2,00% (m/v) em HCl 0,1 mol L⁻¹; (B) L-cisteína 0,5% (m/v) em HCl 0,25 mol L⁻¹; (C) KI 0,50% (m/v) + ácido ascórbico 2,00% (m/v) em HCl 1,0 mol L⁻¹; (D) tiourea 2,0% (m/v) + ácido ascórbico 1,00% (m/v) em HCl 1,0 mol L⁻¹; (E) tiourea 2,0% (m/v) em HCl 1,0 mol L⁻¹.

O tempo de pré-redução foi fixado em 1 h para todas as condições testadas. A eficiência do processo foi monitorada individualmente para soluções de As(V), e as respostas analíticas obtidas foram comparadas com os sinais provenientes de soluções isoladas de As(III) e As(V) na concentração de 100 µg L⁻¹.

4.5.3. Avaliação da fotodegradação do p-ASA

A avaliação da fotodegradação do p-ASA foi conduzida empregando irradiação UV-C ($\lambda = 254$ nm) em regime estático. Inicialmente, realizou-se um estudo preliminar com tempo de exposição fixos de 180 min, utilizando 100 mL de solução de p-ASA 300 µg L⁻¹ (concentração correspondente a aproximadamente 100 µg L⁻¹ de As) em béquers de 250 mL. As condições experimentais foram adaptadas conforme estudos de

fotodegradação do *p*-ASA.(42,172) Essas condições compreenderam: (A) radiação UV em pH 2,0; (B) radiação UV em pH 2,0 com adição de H₂O₂ 0,5 mol L⁻¹; (C) radiação UV em pH 11,0; (D) radiação UV em pH 11,0 com adição de H₂O₂ 0,5 mol L⁻¹.

Subsequentemente, procedeu-se ao estudo cinético da reação utilizando um volume de 200 mL de solução de *p*-ASA (100 µg L⁻¹ de As). A coleta de alíquotas (6 mL cada) foi realizada de forma contínua, sem a interrupção da irradiação, por meio de um sistema de amostragem composto por seringas acopladas. Os intervalos de tempo monitorados foram 0, 5, 15, 30, 60, 90, 120 e 180 min. Esta abordagem foi estrategicamente adaptada para conciliar o volume mínimo exigido para a detecção por CVG-MIP OES com a necessária redução de volumes excessivos de soluções contendo As.

Após a definição dos parâmetros otimizados, a metodologia foi aplicada em amostras de águas naturais (amostras brutas) e potáveis (amostras tratadas), provenientes das três ETAs selecionadas para este estudo.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Avaliação da potencialidade do UiO-66 na adsorção de *p*-ASA em amostras de água naturais e potáveis

5.1.1. Caracterização do UiO-66

A avaliação da estrutura cristalina do material sintetizado foi realizada por meio da técnica de Difração de Raios X (DRX). O UiO-66 apresenta uma simetria cúbica, baseada em *clusters* de Zr conectados por ligantes tereftálicos, o que resulta em um padrão de difração com reflexões intensas em regiões de baixa angulação ($2\theta = 7-12^\circ$).

O difratograma obtido experimentalmente, apresentado na Figura 14 exibe o perfil cristalino característico do padrão teórico. As principais reflexões foram observadas nos ângulos de difração (2θ) em $7,4^\circ$; $8,5^\circ$; $12,1^\circ$; $14,2^\circ$; $17,1^\circ$; $22,3^\circ$; $25,7^\circ$; $31,1^\circ$ e $33,1^\circ$.^{174,175} A presença e a posição destes picos corroboram a formação da estrutura cristalina do UiO-66, apresentando boa concordância com os dados relatados na literatura.

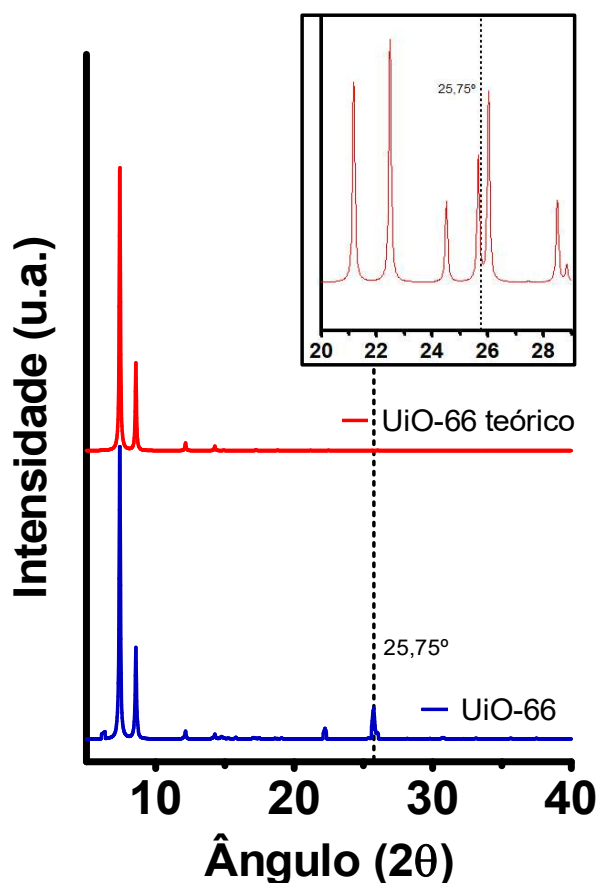


Figura 14. Difratograma de raios X do UiO-66: padrão teórico (vermelho) e material sintetizado (azul). O destaque no canto superior apresenta uma ampliação da região entre 20° e 29° , evidenciando o pico bem definido em $\sim 25,8^\circ$.

Apesar da análise comparativa com o padrão do UiO-66 demonstrar elevada concordância estrutural, observam-se variações na intensidade relativa dos sinais em ângulos superiores à 20° , com destaque para o ângulo em $25,8^\circ$. Embora este ângulo de difração esteja presente na rede cristalina do UiO-66, a intensidade superior no material sintetizado pode estar relacionada com a presença de ligantes orgânicos residuais, não coordenados com os *clusters* de Zr, que podem ocupar os poros do UiO-66.¹⁷⁶

Adicionalmente, a presença de reflexões de baixo ângulo no UiO-66 sintetizado, em especial na região de 6° , está associada à existência de defeitos estruturais. Este sinal não corresponde à fase cristalina padrão do UiO-66, sendo atribuído à formação de nanoregiões com topologia *reo*.¹⁷⁷ Esses defeitos surgem devido à ausência de *clusters* metálicos na coordenação do UiO-66 (*missing-cluster*), indicando que o sólido sintetizado possui uma estrutura hierarquicamente defeituosa e rica em sítios ativos.

A análise morfológica do UiO-66 foi realizada por meio da técnica de MEV. Essa técnica permite a visualização em alta resolução da superfície do material, fornecendo detalhes sobre a forma e o tamanho das partículas. A Figura 15 detalha as imagens de microscopia obtidas.

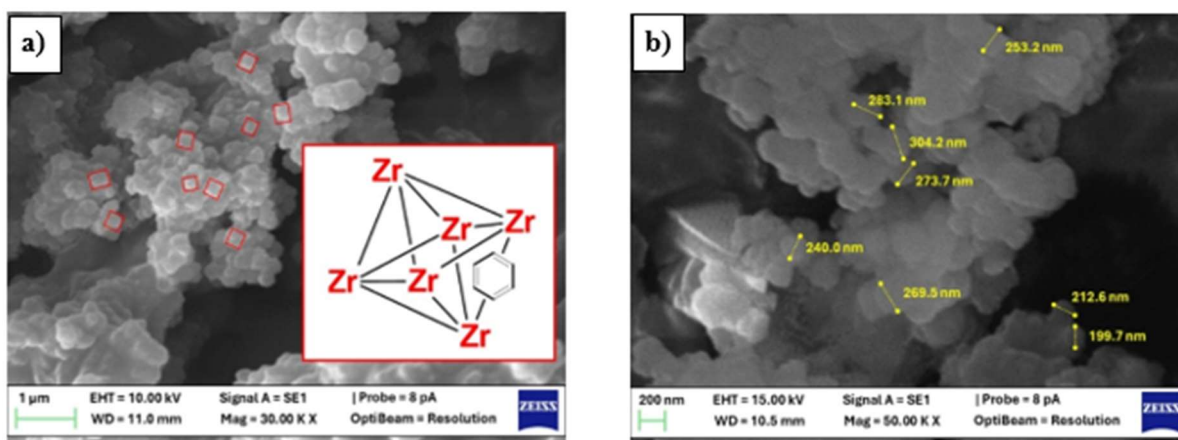


Figura 15. Micrografias de MEV do UiO-66. Barra de escala: (a) 1 µm e (b) 200 nm.

Como observado na Figura 15a, o material sintetizado apresenta-se na forma de aglomerados de partículas. Apesar da aglomeração, é possível identificar uma tendência à morfologia cúbica ou octaédrica, destacada pelas marcações vermelhas, característica da estrutura cristalina do UiO-66. O esquema destacado na figura representa a unidade básica do *cluster* de Zr, responsável pela formação da rede cristalina.

A Figura 15b permite a distinção detalhada dos contornos das partículas individuais. A análise dimensional realizada diretamente sobre a micrografia confirma a natureza nanométrica do material, com os cristalitos apresentando diâmetros variando

predominantemente na faixa de 200 a 305 nm. Tais dimensões estão em acordo com resultados previamente descritos na literatura.¹⁷⁸

A determinação do tamanho de partícula do UiO-66 foi comprovada por meio da técnica de DLS, sendo os resultados comparados àqueles obtidos por MEV. Os perfis de distribuição granulométrica, apresentados na Figura 16, revelaram uma dependência crítica do diâmetro hidrodinâmico em relação à natureza do meio dispersante.

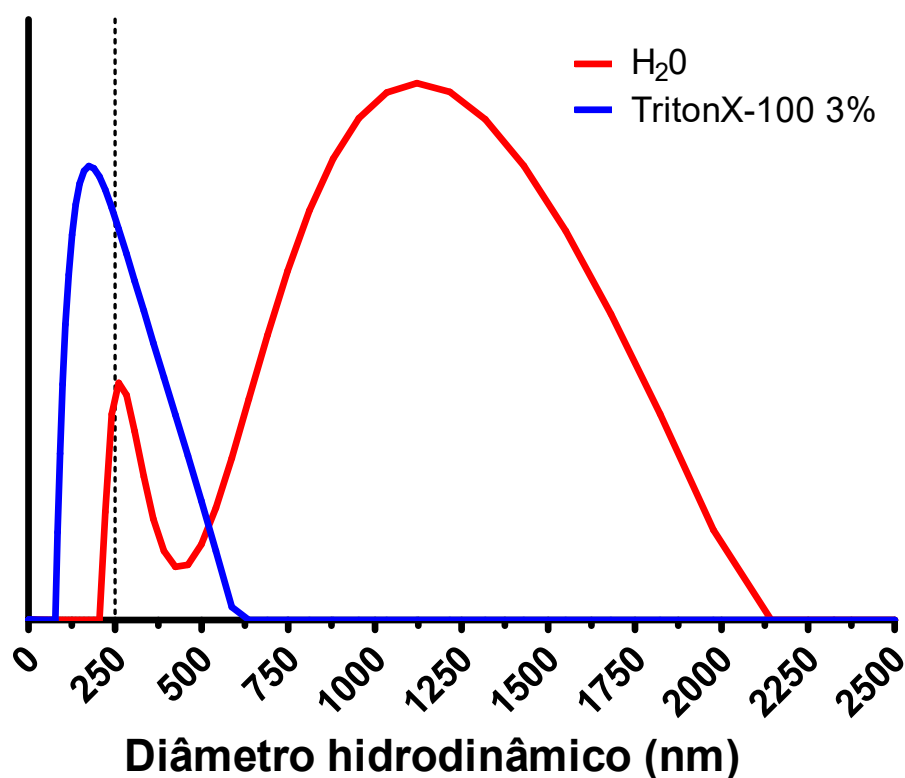


Figura 16. Distribuição do diâmetro hidrodinâmico do UiO-66 dispersas em H₂O (linha vermelha) e em solução de Triton X-100 3% (v/v) (linha azul).

A Tabela 6 apresenta os diâmetros médios (*Z-average*) das populações (picos 1 e 2) e o PDI do UiO-66 nos dois meios dispersantes avaliados. Quando dispersas em meio aquoso, o UiO-66 apresentou uma distribuição bimodal, caracterizada por um valor de *Z-average* de 456,2 nm e PDI de 0,240. Conforme detalhado na Tabela 6, a análise por intensidade revelou que a maior parcela do sinal (81,95%) provém de uma população centrada em 1096 nm, o que evidencia uma predominante tendência de aglomeração do UiO-66 neste meio. A detecção de uma fração minoritária de partículas individuais em 288,1 nm (18,05% de intensidade) apresenta concordância com as dimensões observadas nas micrografias de MEV (Figura 15). A estabilidade das medições foi validada pela taxa

de contagem em torno de 215 kcps, assegurando que o perfil bimodal reflete a agregação das partículas e não pela decantação rápida durante a leitura.

Tabela 6. Diâmetros hidrodinâmicos e PDI do UiO-66 obtidos por DLS em diferentes meios dispersantes.

Meio dispersante	Z-average (nm)	PdI	Pico 1 (nm) /Int(%)	Pico 2 (nm) /Int(%)	Contagens (kcps)
H ₂ O	456,2	0,240	288,1/	1096/27,6	215,8
Triton X-100 (3%)	232,5	0,237	224,4/100	-	198,0

Em contrapartida, o emprego da solução do surfactante Triton X-100 3% (v/v) foi eficaz na desaglomeração do sistema, resultando em uma distribuição monodispersa com *Z-average* de 232,5 nm. A supressão da segunda população permitiu a determinação precisa do tamanho hidrodinâmico das partículas unitárias do material (224,4 nm com 100% de intensidade). Ressalta-se que, embora a concentração do surfactante seja superior à sua Concentração Micelar Crítica (CMC), a interferência de micelas puras foi descartada devido à sua reduzida eficiência de espalhamento em comparação ao UiO-66.

Os valores de PDI obtidos para ambos os meios indicam que as suspensões da UiO-66 são moderadamente polidispersas. No entanto, a distribuição de tamanho relativamente estreita para cada população individualmente confirma a formação de aglomerados com estabilidade dimensional em meio aquoso.

A determinação da área superficial específica e a avaliação da porosidade da UiO-66 foram realizadas por meio da análise das isotermas de adsorção e dessorção de N₂ a 77 K. O perfil da isoterma obtida para o material está apresentado na Figura 17.

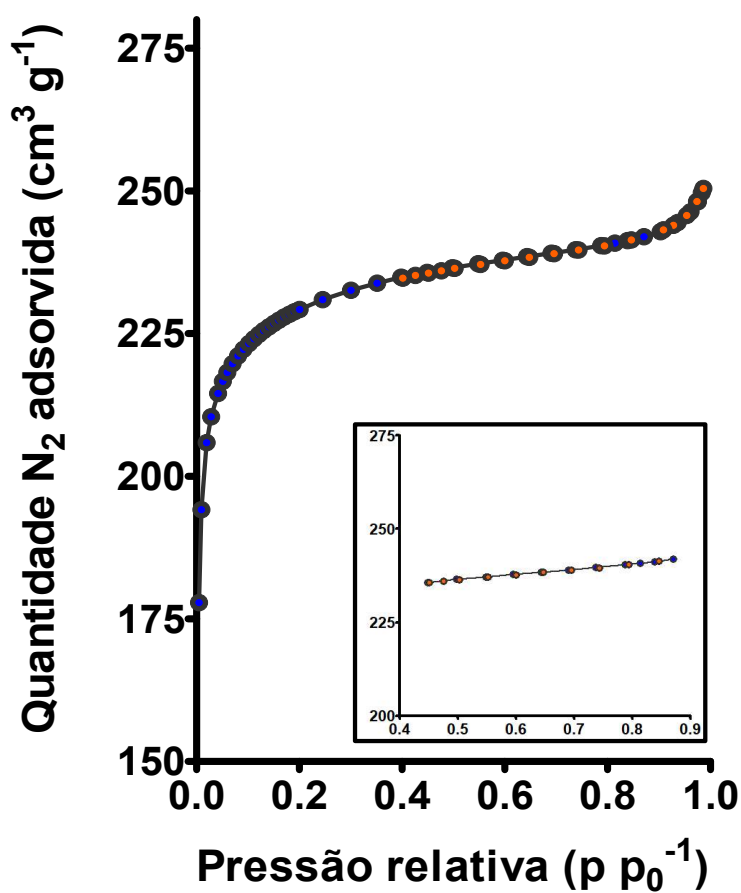


Figura 17. Isotermas de adsorção (azul) e dessorção (laranja) de N_2 a 77 K para o UiO-66. O destaque no canto inferior apresenta uma ampliação (região entre 0,4 e 0,9 $P P_0^{-1}$).

A isoterma de adsorção-dessorção de N_2 para a UiO-66 exibiu um perfil do Tipo I(b), conforme a classificação da IUPAC¹⁴², característico de materiais predominantemente microporosos. Nesse perfil, o preenchimento dos microporos ocorre em pressões relativas baixas ($P P_0^{-1} < 0,1$), sendo governado pela formação de uma monocamada molecular na superfície interna do adsorvente. Contudo, a curva não apresenta um patamar (*plateau*) de saturação horizontal perfeito, mantendo uma inclinação em pressões elevadas.

A análise de dessorção revelou a ausência de um laço de histerese, confirmando a natureza reversível do processo e a predominância de microporosidade. Desta forma, a inclinação observada em regiões superiores e a ausência de um *plateau* definido podem ser atribuídas à presença de defeitos estruturais na rede do UiO-66. Esses defeitos resultam na obtenção de poros de maiores dimensões presentes na estrutura coordenada do material. Tais observações corroboram os resultados obtidos de DRX apresentados

anteriormente, onde a identificação de fases com topologia *reo* indicou uma rede cristalina com defeitos estruturais intrínsecos.

Adicionalmente, verifica-se um acentuado aumento na quantidade adsorvida em pressões superiores ($P/P_0 < 0,8$). Este comportamento decorre da presença de porosidade interparticulada em materiais agregados, onde ocorre o preenchimento dos espaços intersticiais entre as partículas. Esse fenômeno corrobora as observações feitas via MEV e DLS, indicando que o material é construído pela aglomeração de partículas menores, cuja sua agregação contribui para o volume total de N_2 adsorvido.

Os parâmetros texturais obtidos para a UiO-66 estão compilados na Tabela 7, destacando-se os valores de área superficial específica e volume de poros.

Tabela 7. Propriedades texturais do UiO-66

MOF	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	V_{μ} ($cm^3 g^{-1}$)	VTP ($cm^3 g^{-1}$)
UiO-66	914	0,280	0,380

As propriedades térmicas e a estabilidade da estrutura do UiO-66 foram avaliadas por TGA e sua respectiva derivada (DTG), conforme apresentado na Figura 18. Os termogramas obtidos evidenciam o comportamento térmico e os estágios de degradação característicos do UiO-66.

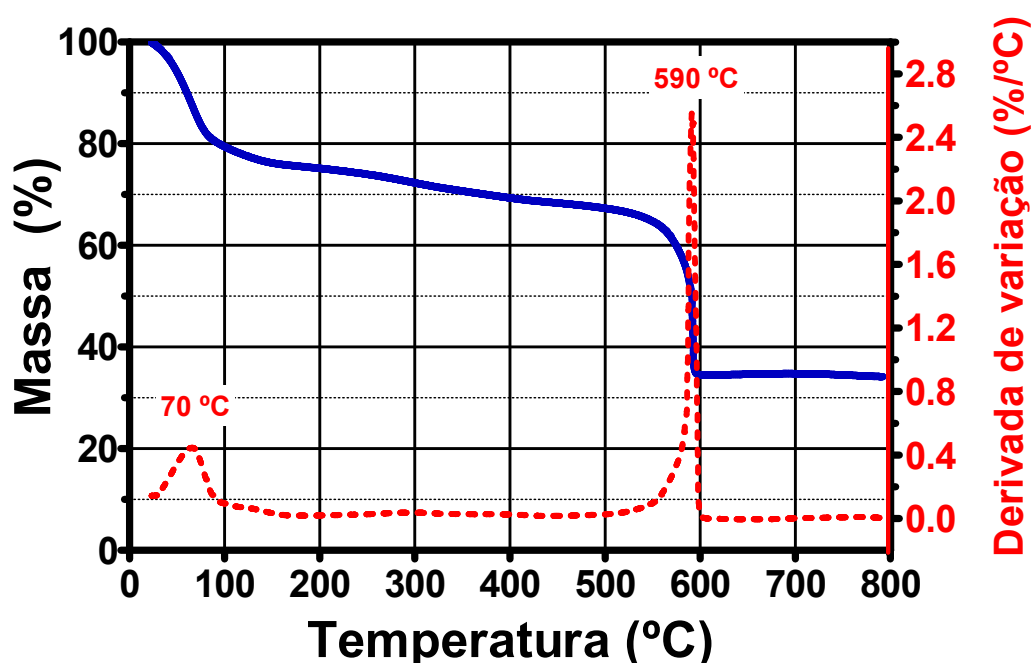


Figura 18. Curva termogravimétrica (TGA) e termogravimétrica derivada (DTG) do UiO-66, obtidas sob fluxo dinâmico de nitrogênio ($40 mL min^{-1}$) e taxa de aquecimento de $10 °C min^{-1}$ no intervalo de 25 a $900 °C$.

O primeiro evento de perda de massa, observado em torno de 100 °C é atribuída primordialmente à eliminação de moléculas de água fisissorvidas na superfície e no interior dos poros do material.

O segundo evento corresponde à remoção de solventes residuais (DMF) retidos nos poros ou coordenados às SBU. Conforme discutido por Sannes e colaboradores¹⁷⁹, essa perda de massa está vinculada à ocorrência de defeitos estruturais decorrentes de ligantes ausentes. Nesses sítios, a vacância do ligante tereftálico é suprida pela coordenação de moléculas de água, grupos hidroxilas ou moléculas do solvente de síntese.

A terceira etapa de perda de massa refere-se à desidroxilação dos *oxoclusters* de Zr e ao colapso estrutural da rede do material. Neste evento ocorre a quebra das ligações entre os anéis benzênicos do ligante e a SBU, com a consequente decomposição dos ligantes em CO e CO₂ e a formação de ZrO₂ residual.

Quanto a resistência do material, as curvas termogravimétricas indicam que o UiO-66 apresenta elevada estabilidade térmica, não ocorrendo decomposição expressiva da rede metalorgânica até aproximadamente 600 °C. Os eventos e as faixas de temperatura referentes ao material estão detalhados na Tabela 8.

Tabela 8. Intervalos de temperatura, perda de massa e atribuições dos eventos térmicos obtidos por TGA para a UiO-66.

Evento	Faixa de temperatura (°C)	Perda de Massa (%)	Atribuição
1	23-100	18,86	Perda de água adsorvida
2	100-500	14,83	Remoção do solvente residual (DMF)
3	500-600	32,70	Decomposição térmica da estrutura orgânica
Resíduo	>600	33,61	Formação de ZrO ₂

O resíduo final obtido (33,61%) fornece informações sobre o teor de zircônio na estrutura, uma vez que a decomposição térmica resulta na formação de ZrO₂ sólido, um óxido refratário estável. A partir de relações estequiométricas, determinou-se o percentual de Zr presente na amostra. O fato de este valor ser inferior ao teórico sugere a presença de defeitos estruturais do UiO-66 sintetizado, como a ausência de ligantes ou a presença de sítios vacantes nos *clusters* de Zr.

A análise do potencial Zeta foi empregada para avaliar a estabilidade da dispersão do UiO-66 no sistema adsortivo. Conforme evidenciado na Figura 19, o material sintetizado exibiu um potencial Zeta estritamente positivo, centrado em +45 mV. Este

resultado confirma que a superfície do adsorvente apresenta uma carga positiva predominante.

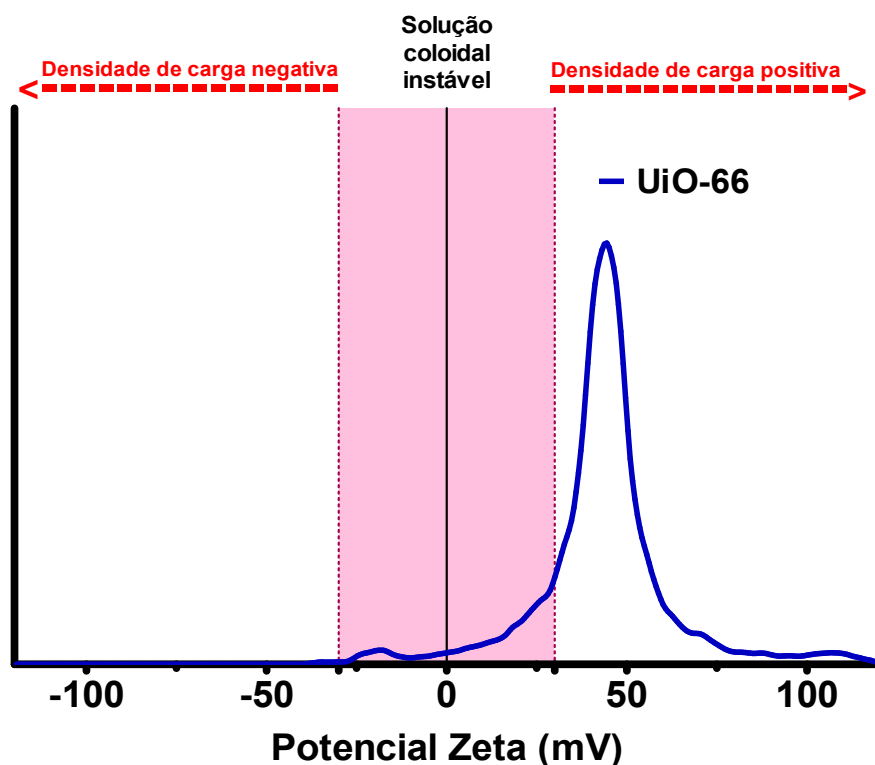


Figura 19. Distribuição do potencial Zeta para o UiO-66. A região sombreada em vermelho indica a faixa de instabilidade coloidal (± 30 mV).

A caracterização eletrocinética do material, apresentada na Figura 19, permitiu a determinar o ponto de carga zero através da medição do Potencial Zeta. Observa-se que, em valores de pH inferiores, a superfície do material tende a apresentar um caráter catiônico devido à protonação dos nós metálicos, $Zr_6O_4(OH)_4$, e de defeitos estruturais, onde ocorre a formação de espécies $Zr-OH_2^+$ e a presença de moléculas de água em lacunas de ligante geram um ambiente eletrostático positivo. Inversamente, em pH superior ao ponto de neutralidade eletrostática, o potencial Zeta torna-se negativo, refletindo a desprotonação da superfície e a consequente alteração na distribuição de cargas na superfície do material.

5.1.2. Avaliação do efeito do pH na adsorção de *p*-ASA

O pH da solução constitui um parâmetro crítico para a eficiência de remoção de contaminantes em sistemas aquosos, uma vez que influencia simultaneamente a densidade de carga superficial do adsorvente e a espécie química do contaminante. Esses fatores influenciam as interações eletrostáticas no sistema, sendo o processo favorecido

quando predominam forças atrativas entre o adsorvente e o adsorvato. Dessa forma, a variação do pH atua modulando a afinidade entre a superfície do material e os grupos funcionais do contaminante, impactando diretamente a capacidade adsortiva.

Em relação ao adsorvente, o UiO-66 destaca-se pela elevada estabilidade química devido à forte coordenação entre os *clusters* de Zr e os ligantes orgânicos, o que lhe confere resistência em uma ampla faixa de pH (1 a 11) sem comprometimento da integridade estrutural.^{115,179} De maneira geral, em valores de pH ácidos, a protonação da superfície do UiO-66 gera uma densidade de carga positiva, favorecendo eletrostaticamente a atração de espécies aniônicas. Em contrapartida, em condições de pH elevado, observa-se frequentemente um decréscimo na eficiência adsortiva, fenômeno atribuído à competição dos íons hidroxila (OH⁻) pelos sítios ativos presentes na superfície do UiO-66.

Os resultados obtidos para o potencial Zeta indicam que a superfície do UiO-66 sintetizado apresenta carga positiva nas condições avaliadas. Tal característica sugere a presença de sítios ativos protonados, criando um ambiente favorável para a adsorção de espécies desprotonadas. Conseqüentemente, o mecanismo pode ser regido pela atração eletrostática entre a superfície positiva do UiO-66 e os ânions presentes no meio.

A influência do pH na capacidade adsortiva do UiO-66 foi investigada no intervalo de 4,0 a 8,0, faixa selecionada por representar a acidez típica da maioria das matrizes ambientais, incluindo águas residuais, lodos e solos.¹⁸¹ Nestas condições, o *p*-ASA encontra-se majoritariamente na sua forma aniônica mono-desprotonada (ASA⁻), apresentando um pico de absorção característico centrado em 253 nm em todo o intervalo avaliado (Figura 20).

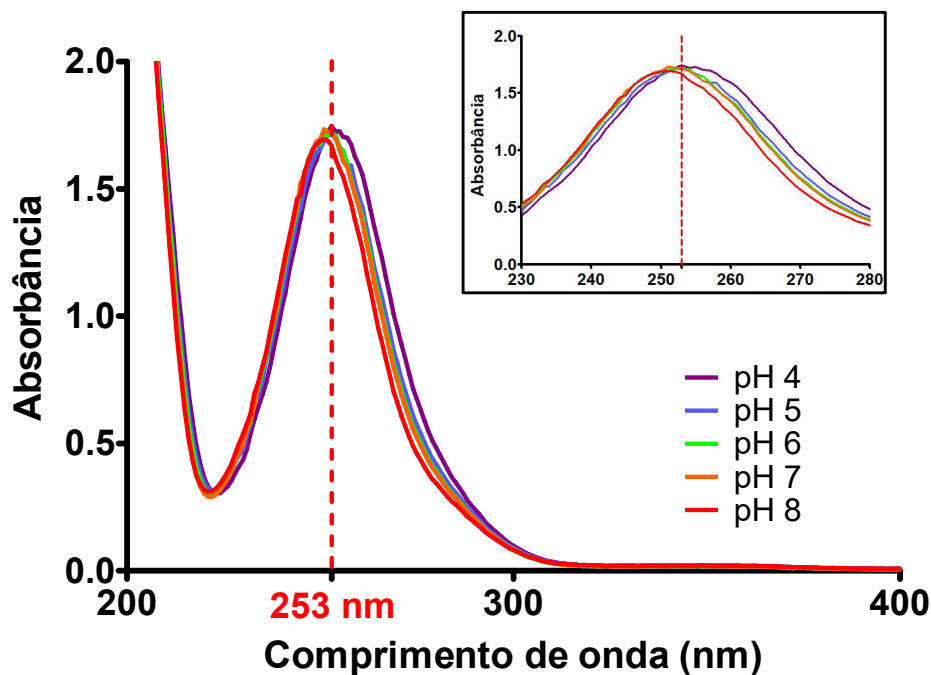


Figura 20. Influência do pH (4,0 – 8,0) no perfil espectral de absorção do *p*-ASA, com destaque para a banda característica em 253 nm.

Os ensaios de adsorção revelaram uma elevada eficiência de remoção, com média de $94,10 \pm 0,83\%$ ao longo de todo o intervalo de pH avaliado (Figura 21). A análise estatística (*One-Way ANOVA*, 95% de confiança) não indicou diferenças significativas entre os pontos experimentais, demonstrando que a variação do pH nesta faixa não exerce impacto substancial sobre o processo adsorptivo.

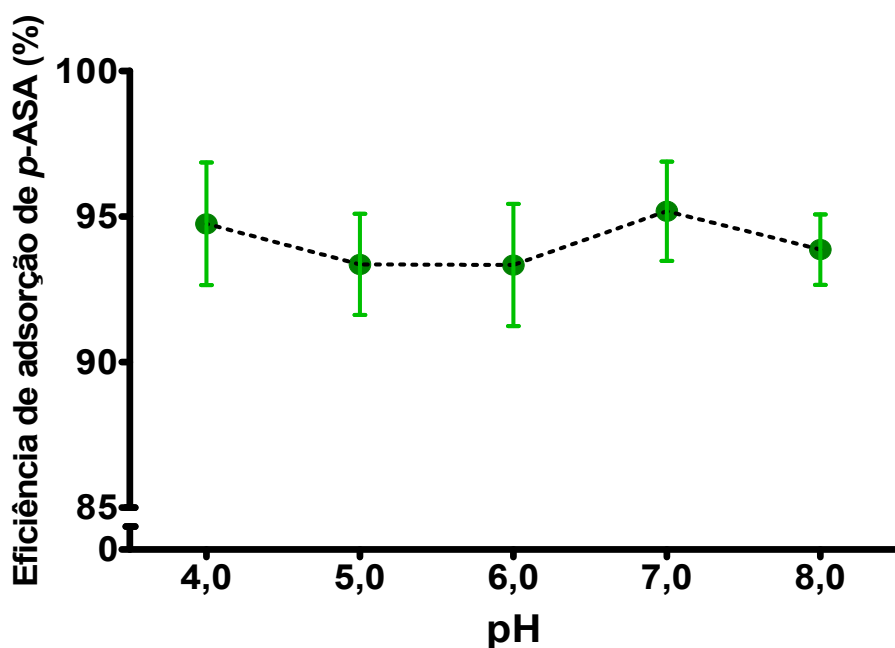


Figura 21. Efeito do pH na adsorção de *p*-ASA pelo UiO-66. Condições experimentais: 5 mg de adsorvente, 5 mL de solução de *p*-ASA 100 mg L⁻¹ e tempo de contato de 90 min.

Adicionalmente, a estabilidade estrutural do UiO-66 frente a diferentes condições de pH foi avaliada por meio da técnica de DRX, conforme ilustrado na Figura 22. A análise dos difratogramas obtidos em pH 4,0 e 8,0 evidenciam uma preservação da estrutura cristalina do material, marcada pela incidência dos picos de difração característicos do UiO-66 nas regiões de 7,4°, 8,5° e 25,7°. A manutenção do perfil de difração corrobora a integridade da estrutura cristalina e a conservação do UiO-66 na faixa de pH avaliada.

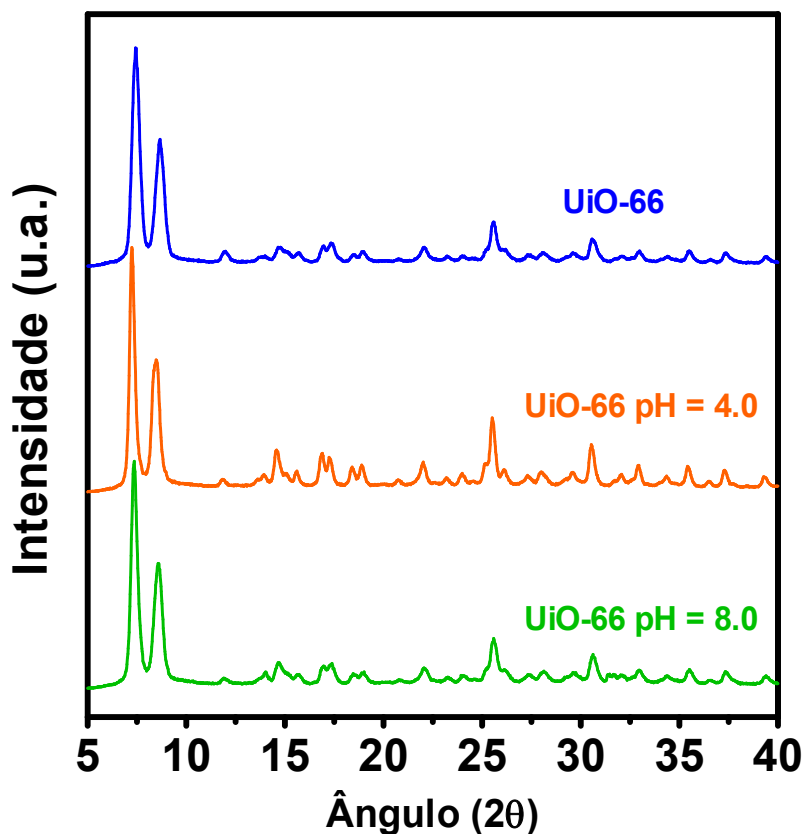


Figura 22. Difratogramas do UiO-66 na sua forma original (azul) e após tratamento com a meios aquoso de pH 4,0 (laranja) e 8,0 (verde) por 90 minutos.

A estabilidade do UiO-66 em diferentes valores de pH foi previamente estudada por Buzek e colaboradores¹⁸¹, que observaram que a exposição a meios alcalinos acentua a hidrólise das ligações Zr-O, resultando na lixiviação e rompimento de ligantes tereftálicos. Os autores também demonstraram que a estabilidade ao pH não é uma propriedade estática, sendo severamente influenciada pela natureza do solvente e pelo tempo de contato. Complementarmente, Kim e colaboradores¹⁸³ evidenciaram que a integridade do material é determinada pela suscetibilidade do UiO-66 ao ataque nucleofílico das bases. Segundo os autores, a degradação estrutural é majoritária na presença de bases inorgânicas fortes, como o NaOH, que provocam colapso completo da rede cristalina por hidrólise, enquanto bases orgânicas ou sais básicos representam um meio menos agressivo, permitindo a preservação da estrutura cristalina.

A influência do pH na adsorção dos compostos organoarsênicos (*p*-ASA e ROX) por UiO-66 foi previamente investigada por Xu e colaboradores.¹²⁸ Os autores observaram uma maior capacidade adsortiva em pH 4,0 para soluções de baixa concentração (50 mg L^{-1}), comportamento atribuído à protonação da superfície do

adsorvente. Contudo, as caracterizações por DRX e TGA reportadas pelos autores indicam uma estrutura com densidade de defeitos estruturais reduzida. Tal característica sugere que a adsorção em meio ácido ocorreu predominantemente via interações eletrostáticas na superfície externa do UiO-66, com contribuição negligenciável da difusão intrapartícula, devido à limitada acessibilidade aos poros internos do material. Essa restrição estrutural justifica a menor capacidade máxima de adsorção (q_{\max}) obtida pelos autores em comparação aos valores alcançados no presente trabalho, conforme discutido detalhadamente na Seção 5.1.3. Esse comportamento é corroborado por Li e colaboradores¹³⁰, que associam a presença de defeitos na estrutura da UiO-66 a uma estabilidade ao processo adsorptivo frente às variações de pH. Segundo os autores, a presença de defeitos não apenas amplia a capacidade adsorptiva para o ROX, mas também garante uma performance superior ao disponibilizar sítios ativos internos suscetíveis ao processo adsorptivo.

5.1.3. Estudo das isotermas de adsorção

Quando o sistema atinge o estado de equilíbrio, o adsorvente alcança sua capacidade máxima de adsorção do contaminante. Tal comportamento é descrito pelas isotermas de adsorção, ferramentas fundamentais para a compreensão dos mecanismos de interação na interface sólido-líquido.

Neste estudo, o comportamento do equilíbrio de adsorção entre o *p*-ASA e o UiO-66 foi avaliado seguindo os ajustes não lineares dos dados experimentais aos modelos de Langmuir e Freundlich. O modelo de Langmuir pressupõe que o processo adsorptivo ocorre em monocamada, com sítios de adsorção equivalentes e energeticamente idênticos. Já o modelo de Freundlich assume que a adsorção ocorre por meio de multicamadas em uma superfície heterogênea, assim os sítios ativos apresentam uma distribuição não-uniforme.

A Figura 23 apresenta a correlação entre os dados experimentais obtidos (q_{\max} vs. C_e) e as curvas de ajuste geradas pelos referidos modelos.

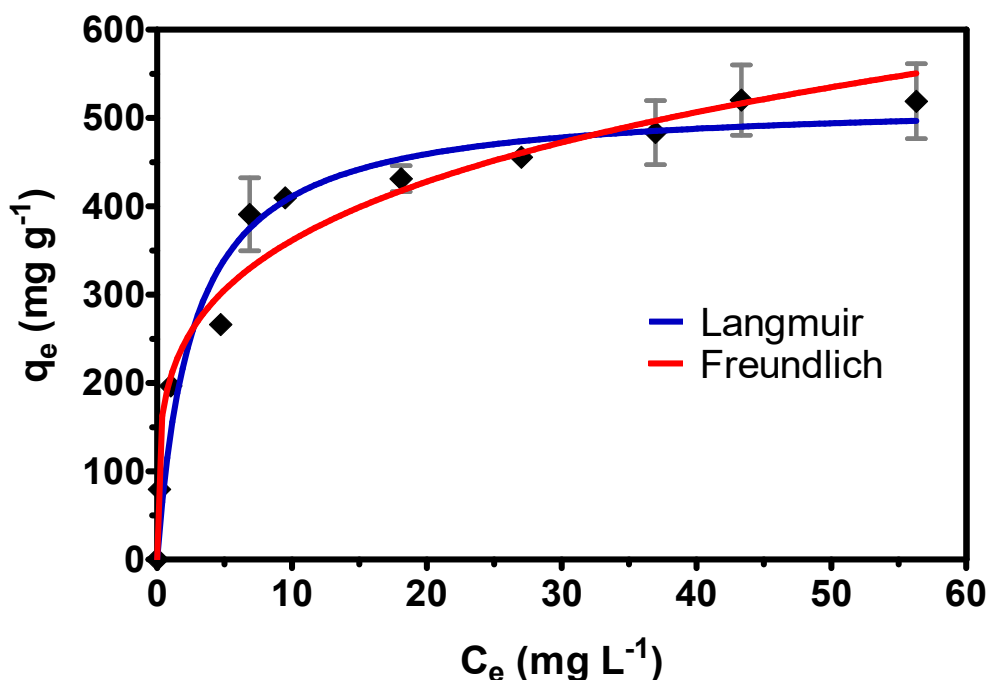


Figura 23. Ajuste não linear dos modelos de isotermas de Langmuir (azul) e Freundlich (vermelho) aos dados experimentais de adsorção de *p*-ASA pelo UiO-66. Condições experimentais: 5 mg de adsorvente, 5 mL de solução de *p*-ASA e tempo de contato de 20h.

Os parâmetros das isotermas, derivados do ajuste não-linear, estão sumarizados na Tabela 9. A análise comparativa dos R^2 indica que o modelo de Langmuir proporcionou o melhor ajuste aos dados experimentais, superando o modelo de Freundlich. Este resultado sugere que o mecanismo de adsorção do *p*-ASA pelo UiO-66 ocorre predominantemente através da formação de uma monocamada de cobertura, dada pela hipótese de que a superfície do adsorvente é energeticamente homogênea e que não há interações laterais significativas entre as moléculas adsorvidas.

Tabela 9. Parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich para a adsorção de *p*-ASA pelo UiO-66, obtidos a partir dos dados experimentais.

Parâmetros	Modelo de Langmuir	Modelo de Freundlich
R^2	0,988	0,977
K_L (L g ⁻¹)	0,313	-
K_f (mg g ⁻¹)	-	248,0
$Q_{máx}$ (mg g ⁻¹)	542,6	-
N	-	5,160

A $q_{\text{máx}}$ de adsorção de *p*-ASA pelo o UiO-66 sintetizado neste trabalho foi determinado em 542,6 mg g⁻¹. Este valor mostrou-se superior ao reportado em literatura por Xu e colaboradores¹²⁸, que obtiveram $q_{\text{máx}}$ de 59,17 mg g⁻¹ para o mesmo sistema de adsorção. Além disso, a S_{BET} reportada pelos autores (1135 m² g⁻¹) apresentou valor superior que a do material desenvolvido neste estudo (914 m² g⁻¹).

A ausência de uma correlação direta entre a $q_{\text{máx}}$ e a área superficial específica sugere que o processo de remoção do *p*-ASA pelo o UiO-66 não está relacionado apenas ao mecanismo físico de preenchimentos de poros na superfície do material. A adsorção de espécies orgânicas pelo UiO-66 pode estar associada à presença de defeitos estruturais, os quais propiciam a formação de sítios de coordenação que atuam como centros ativos para a fixação do *p*-ASA.^{184,185} Em contrapartida, Xu e colaboradores¹²⁸ relataram que o UiO-66 obtido em seu trabalho apresentou alto grau de ordenação e baixa incidência de defeitos. Tal integridade estrutural, embora resulte em uma maior S_{BET} , pode impor restrições estéricas significativas, dificultando o acesso das moléculas de *p*-ASA aos clusters de Zr.

Por outro lado, a literatura relata MOFs à base de Zr análogos ao utilizado neste estudo com desempenho superior na adsorção de *p*-ASA, como exemplificado pelo MOF-808F ($q_{\text{máx}} = 621,2 \text{ mg g}^{-1}$).¹²⁷ Um fator determinante para essa elevada eficiência reside nas propriedades texturais entre os materiais, em específico, o volume de microporos (V_{μ}). Enquanto o UiO-66 sintetizado neste trabalho apresenta um V_{μ} de 0,28 cm³ g⁻¹, o material de referência exibe um valor substancialmente superior (1,05 cm³ g⁻¹). Essa porosidade ampliada favorece a difusão das moléculas de *p*-ASA para o interior da estrutura, minimizando limitações por impedimento estérico e facilitando o acesso aos sítios ativos localizados nas cavidades internas do adsorvente.

Além de compor a equação do modelo de Langmuir, a constante de Langmuir (K_L) atua como um indicador quantitativo da afinidade entre adsorvente e analito, sendo um parâmetro mais crítico que a capacidade máxima de adsorção ($q_{\text{máx}}$) em sistemas diluídos. Conforme reportado na literatura, materiais com elevado K_L exibem maior capacidade de equilíbrio (q_e) mesmo em baixas concentrações, garantindo que o processo de adsorção seja termodinamicamente favorável para contaminantes em nível de traço, como o *p*-ASA.

A interação entre o *p*-ASA e o UiO-66 foi investigada por meio da técnica de FTIR, que confirmou a coordenação do As aos centros de Zr do UiO-66 via formação de

ligações Zr-O-As (Figura 24). A sobreposição espectral entre o material precursor (linha azul) e o adsorvente carregado com *p*-ASA (linha vermelha) destacam as modificações estruturais do UiO-66 após o processo adsortivo. As principais alterações estruturais estão no surgimento de novos picos em 678, 702 e 728 cm^{-1} atribuídos a formação da ligação Zr-O-As durante o processo de adsorção.

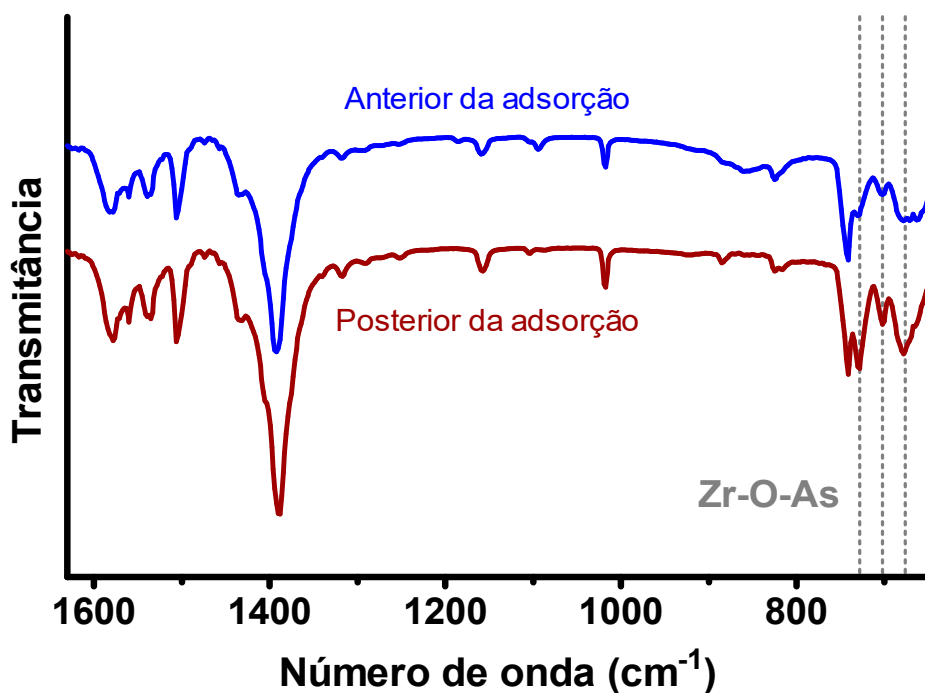


Figura 24. Espectros de FTIR do UiO-66 antes (linha azul) e após à adsorção de *p*-ASA (linha vermelha).

Esses resultados corroboram com os achados da literatura. Wang e colaboradores¹⁸⁵ comprovaram a formação da ligação Zr-O-As no UiO-66 por meio de espectroscopia FTIR, identificando alterações vibracionais e estruturais específicas após a adsorção. Os autores evidenciaram a interação química do As nos *clusters* de Zr através do surgimento de bandas na região entre 830 e 660 cm^{-1} , o que evidencia a interação do iAs nas estruturas do UiO-66. No mesmo sentido, Tian e colaboradores¹⁸⁶ empregaram a técnica de Estrutura Fina de Absorção de Raios X Estendida (EXAFS) para investigar as interações intermoleculares. Os resultados revelaram que o As se coordena diretamente ao Zr por meio de uma ponte de oxigênio. Essa ligação é considerada extremamente estável, o que garante a retenção do As na estrutura do material.

5.1.4. Estudo da cinética de adsorção

Os modelos cinéticos, assim como as isotermas de adsorção, são essenciais para a compreensão detalhada dos mecanismos relacionados ao processo de adsorção. A cinética constitui um parâmetro determinante na avaliação do desempenho do material, uma vez que quantifica a velocidade de remoção do contaminante e define o tempo necessário para alcançar o equilíbrio.

Modelos cinéticos, como os de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e os modelos fracionários de Avrami, são amplamente empregados para descrever a evolução temporal dos processos de adsorção. A aplicação desses modelos permite compreender o transporte de massa e as reações que ocorrem na superfície do adsorvente. Os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem predominam na literatura, devido a sua alta aderência aos dados experimentais e pelo embasamento teórico que oferecem acerca dos mecanismos de transporte interfacial.^{187,188} Recentemente, o modelo de Avrami fracionário e outras abordagens de cinética fracionária foram incorporados à literatura para elucidar fenômenos complexos, caracterizados pela heterogeneidade do material.^{189,190} Tais modelos permitem descrever com maior fidelidade taxas adsorptivas e parâmetros de equilíbrio, especialmente em sistemas que manifestam comportamento não ideal.

Os dados experimentais obtidos, bem como os ajustes dos modelos cinéticos aos resultados observados, estão representados na Figura 25.

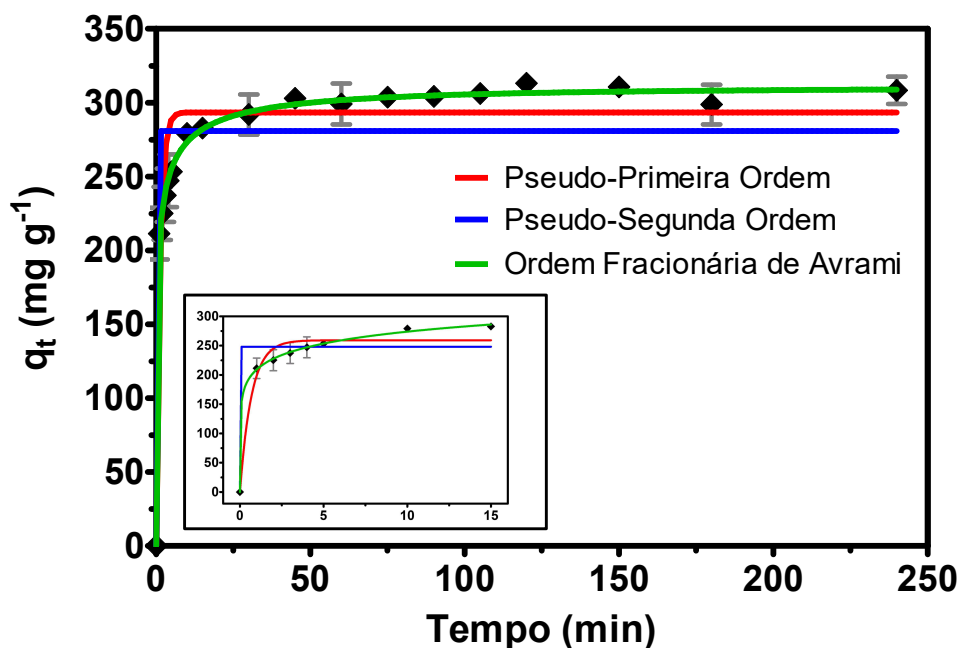


Figura 25. Ajuste não linear aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (vermelho), pseudo-segunda ordem (azul) e ordem fracionária de Avrami (verde) aos dados experimentais de adsorção de *p*-ASA pelo UiO-66. A figura interna representa o intervalo de adsorção entre 1 à 15 min. Condições experimentais: 5 mg de adsorvente, 5 mL de solução contendo 75 mg L⁻¹ de *p*-ASA.

Semelhante ao que ocorre com as isotermas de adsorção, nos modelos cinéticos o R² é um parâmetro para avaliar o perfil do ajuste dos modelos aos dados experimentais. Entre os modelos analisados, o modelo cinético de Avrami exibiu o R² superior aos demais modelos estudados, evidenciando melhor conformidade com os dados experimentais. Os parâmetros experimentais estão listados na Tabela 10.

Tabela 10. Parâmetros obtidos pelos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e de Avrami para a adsorção de *p*-ASA pelo UiO-66.

Parâmetros	Modelo Pseudo-Primeira Ordem	Modelo Pseudo-Segunda Ordem	Modelo de Avrami
R ²	0,918	0,811	0,977
q _e (mg g ⁻¹)	293,4	280,9	310,4
K ₁ (L mol ⁻¹)	0,822	-	-
K ₂ (min ⁻¹)	-	1,241	-
K _A (mg g ⁻¹)	-	-	1,330

Conforme predito pelo modelo cinético de Avrami (Figura 25), a análise do perfil de adsorção revela que, em aproximadamente 10 minutos, cerca de 90% da capacidade adsortiva em equilíbrio foi alcançada, caracterizando uma etapa cinética inicial rápida. Subsequentemente, observa-se uma redução gradual na velocidade de adsorção até a estabilização do sistema em um platô, observado aos 45 minutos. Diante desse comportamento, o tempo de 45 minutos foi adotado como condição de equilíbrio nos ensaios subsequentes de avaliação da eficiência de adsorção.

De modo geral, a equação de Avrami forneceu a descrição mais adequada para a elucidação da cinética de adsorção do *p*-ASA. A adequação do modelo de Avrami permite elucidar a complexidade do sistema, descrevendo os múltiplos mecanismos que operam simultaneamente durante o processo adsortivo.¹⁹¹ A aplicabilidade desta abordagem reforça a hipótese de que a adsorção do *p*-ASA é mediada pela presença de sítios ativos originados por defeitos estruturais do material. Consequentemente, infere-se que a adsorção do *p*-ASA por UiO-66 é governada tanto pela transferência iônica quanto por reações de superfície, configurando um sistema regido por quimiossorção em centros metálicos, via formação de ligações coordenadas Zr-O-As, e pela adsorção física na superfície e nos poros do material. Esse mecanismo evidencia que a convergência entre interações de natureza química e física é o fator determinante da capacidade adsortiva total do material.

Na literatura, a maioria dos estudos indica que o processo adsortivo de As e *p*-ASA em estruturas de MOF segue o modelo de cinética de pseudo-segunda ordem.^{104,107,186} Entretanto, nota-se uma lacuna quanto à aplicação do modelo cinético de Avrami para a adsorção destes compostos. A ausência do estudo do modelo cinético de Avrami limita a elucidação do processo, uma vez que ele considera a heterogeneidade da superfície, um conceito relevante dado a presença de defeitos estruturais no UiO-66.

5.1.5. Estudo da influência de íons concomitantes no processo adsortivo

A eficiência do processo de adsorção em sistemas reais pode ser influenciada negativamente pela presença de espécies químicas concomitantes. Estes constituintes da matriz podem competir pelos sítios ativos do adsorvente. Dentre os constituintes comumente presentes em amostras de águas naturais e potáveis, destacam-se Na^+ , Mg^{2+} , PO_4^{3-} e F^- .

Neste trabalho, avaliou-se a influência exercida por estes íons comuns na eficiência de adsorção do *p*-ASA pelo UiO-66. As espécies interferentes foram testadas

nas concentrações de 10 e 100 mg L⁻¹, estabelecendo um comparativo de desempenho de adsorção em meio aquoso deionizado (ausência de íons concomitantes). A Figura 26 ilustra os resultados obtidos neste estudo.

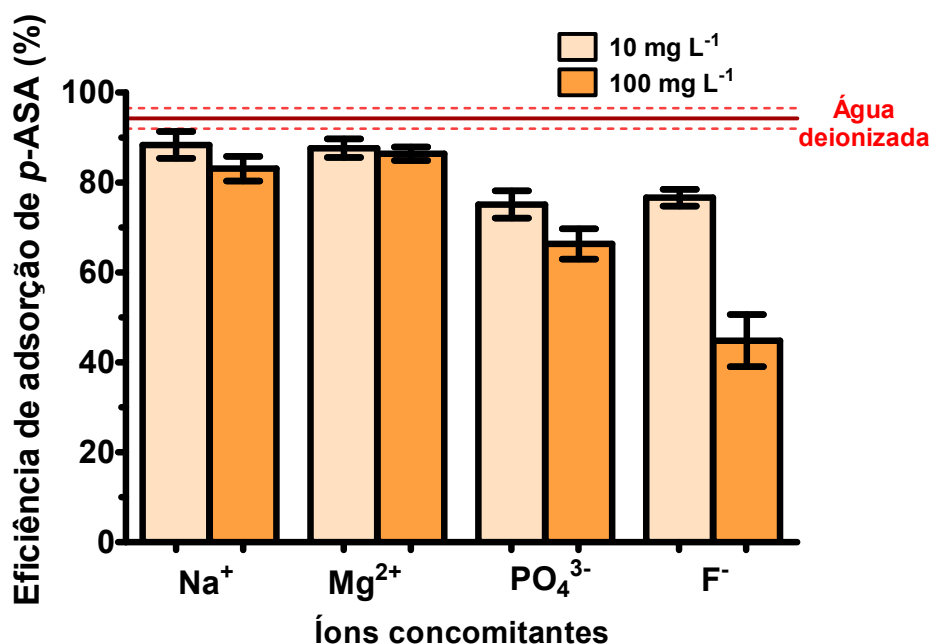


Figura 26. Avaliação da eficiência de adsorção de *p*-ASA pelo UiO-66 na presença de íons concomitantes. Condições experimentais: 5mg de UiO-66, 5mL de solução de *p*-ASA 100 mg L⁻¹ e tempo de adsorção de 45 min.

Os resultados indicam uma redução pouco significativa na eficiência de adsorção de *p*-ASA na presença de espécies catiônicas, independente da concentração avaliada. Esse comportamento sugere que os sítios ativos na superfície do material apresentam caráter predominantemente neutro ou positivo, tornando a interação com outros cátions negligenciável.

Em contrapartida, a presença concomitante de ânions resultou em uma redução substancial na capacidade adsortiva. Entre os ânions avaliados, F⁻ apresentou uma redução mais acentuada quando comparada ao PO₄³⁻. Esse efeito pode ser atribuído ao menor raio iônico do F⁻, que possibilita a penetração com maior facilidade nos poros do UiO-66 e assim bloqueando os sítios ativos disponíveis e reduzindo a área superficial disponível para a acomodação das moléculas mais volumosas, como as de *p*-ASA. Adicionalmente, a diminuição de eficiência observada na presença de PO₄³⁻ sugere a ocorrência de competição de sítios ativos. Estudos anteriores demonstram a afinidade do UiO-66 por espécies de fosfato, indicando que a captura destes ânions ocorre via mecanismos de complexação de superfície ou troca iônica.¹⁹² Esse processo resulta na

ocupação de sítios de adsorção que, de outra forma, estariam disponíveis para a interação com o *p*-ASA.

Além da força iônica e da presença de íons concomitantes, a capacidade adsorptiva do UiO-66 pode ser significativamente modulada pela presença de matéria orgânica dissolvida na forma de carbono em solução. A matéria orgânica dissolvida interfere no processo adsorptivo por meio de mecanismo de competição direta e bloqueio estérico dos sítios ativos. As espécies fontes de carbono em solução podem coordenar-se à superfície do UiO-66, ocupando sítios de coordenação do centro metálico de Zr que, inicialmente, estariam disponíveis para a adsorção de *p*-ASA. Essa ocupação competitiva reduz a densidade de sítios livres, comprometendo a eficiência de remoção do analito.

Neste estudo, o efeito da concentração de carbono dissolvido foi avaliado utilizando-se concentrações de 0, 10 e 100 mg L⁻¹ de carbono, a partir de moléculas orgânicas de ácido cítrico, ácido oxálico e ácido húmico como modelos representativos, conforme apresentado na Figura 27.

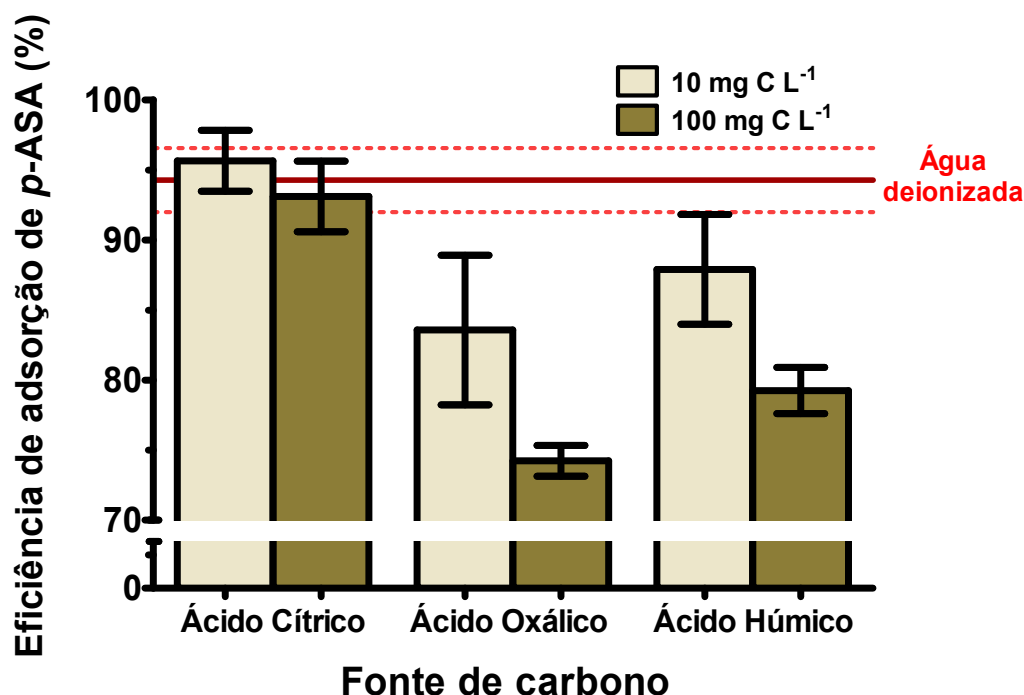


Figura 27. Avaliação da eficiência de adsorção de *p*-ASA pelo UiO-66 na presença de fontes de carbono. Condições experimentais: 5mg de UiO-66, 5mL de solução de *p*-ASA 100 mg L⁻¹ e tempo de adsorção de 45 min.

Os resultados demonstraram que, para as fontes de carbono representadas pelos ácidos oxálico e húmico, a redução na eficiência de adsorção do *p*-ASA foi significativamente mais acentuada. De acordo com o teste estatístico (*One-Way ANOVA*,

95% de confiança), observou-se uma diferença significativa entre os grupos, confirmando que a presença de matéria orgânica interfere negativamente na capacidade adsorptiva do material. Em todas as condições analisadas, conforme aumenta a concentração de matéria orgânica em solução, menor é a eficiência de remoção do contaminante.

De maneira geral, macromoléculas orgânicas de elevado peso molecular, como o ácido húmico, interferem no sistema primordialmente pelo bloqueio estérico e, por consequência, pela redução da acessibilidade aos sítios ativos. Deng e colaboradores¹⁹³ demonstraram que a adsorção de oxianions de As em superfícies de goethita é significativamente prejudicada pela presença de substâncias húmicas, efeito observado majoritariamente na faixa de pH entre 5 e 7. Conforme os autores, além do impedimento estérico resultante da adesão de ácido húmico na superfície do material, a presença desse composto gera um efeito de repulsão eletrostática ao acentuar a carga negativa da superfície do material, resultando em um potencial de superfície com valores mais negativos devido à alta densidade de grupos carboxílicos.

Em contrapartida, ácidos de baixo peso molecular, como o cítrico e o oxálico, podem afetar negativamente o processo adsorptivo devido às modificações superficiais e estruturais nos materiais adsorventes. Diferente das macromoléculas, esses ácidos promovem a interação com elementos estruturais, que podem ocasionar a formação de complexos superficiais.

Lin e colaboradores¹⁹⁵ avaliaram o efeito da modificação estrutural induzida por ácidos orgânicos de baixo peso molecular na superfície da wollastonita, um silicato mineral. Os resultados demonstraram que o ácido oxálico possui uma capacidade superior de penetração em materiais porosos, característica que decorre de sua maior afinidade com a rede mineral e da formação de complexos de esfera interna na estrutura do material. Essa interação promove uma coordenação direta com os clusters metálicos de Zr presentes na estrutura porosa. Essa interação competitiva, especialmente no caso de ácidos orgânicos como oxálico e o cítrico, pode levar à ocupação ou bloqueio dos sítios ativos de coordenação insaturados, reduzindo a capacidade do material em fixar o *p*-ASA. Esse fenômeno de complexação diferenciada reduz drasticamente a eficiência de adsorção de *p*-ASA na presença do ácido oxálico. Enquanto, a eficiência de adsorção permanece praticamente inalterada na presença do ácido cítrico.

5.1.6. Adsorção de *p*-ASA em águas naturais e potáveis

Com o intuito de avaliar o desempenho do adsorvente em cenários reais, ensaios de adsorção de *p*-ASA foram conduzidos em águas naturais e potáveis, permitindo avaliar a aplicabilidade do material frente à presença dos constituintes da matriz. Amostras de água bruta (ponto de captação) e de água potável (pós-tratamento), provenientes das três ETAs foram utilizadas como amostras de águas naturais e potáveis, respectivamente. Essa abordagem visa avaliar a eficiência do processo adsorptivo frente a diferentes cenários de qualidade de águas.

Previamente aos ensaios de adsorção, as matrizes foram quantificadas pela técnica de MIP OES, visando quantificar sua composição inorgânica e identificar potenciais interferentes no processo adsorptivo. No total, foram quantificados 14 elementos. Os resultados de concentração para cada matriz de água encontram-se apresentados na Tabela II, disponível no apêndice.

Para avaliar a eficiência de adsorção de *p*-ASA na presença de matriz de águas naturais e potáveis, as amostras foram fortificadas com o *p*-ASA na concentração de 100 mg L⁻¹. A quantificação inicial por UV-Vis confirmou a ausência do analito em níveis detectáveis em todas as matrizes avaliadas (LQ = 1,10 mg L⁻¹), garantindo que a resposta observada nos ensaios adsorptivos fosse decorrente exclusivamente da concentração do analito adicionado nessas amostras.

A Figura 28 ilustra a eficiência de adsorção do *p*-ASA em água natural e potável. A linha horizontal vermelha representa o desempenho do material em água deionizada (isenta de matriz), servindo como parâmetro de controle para a capacidade de adsorção no equilíbrio.

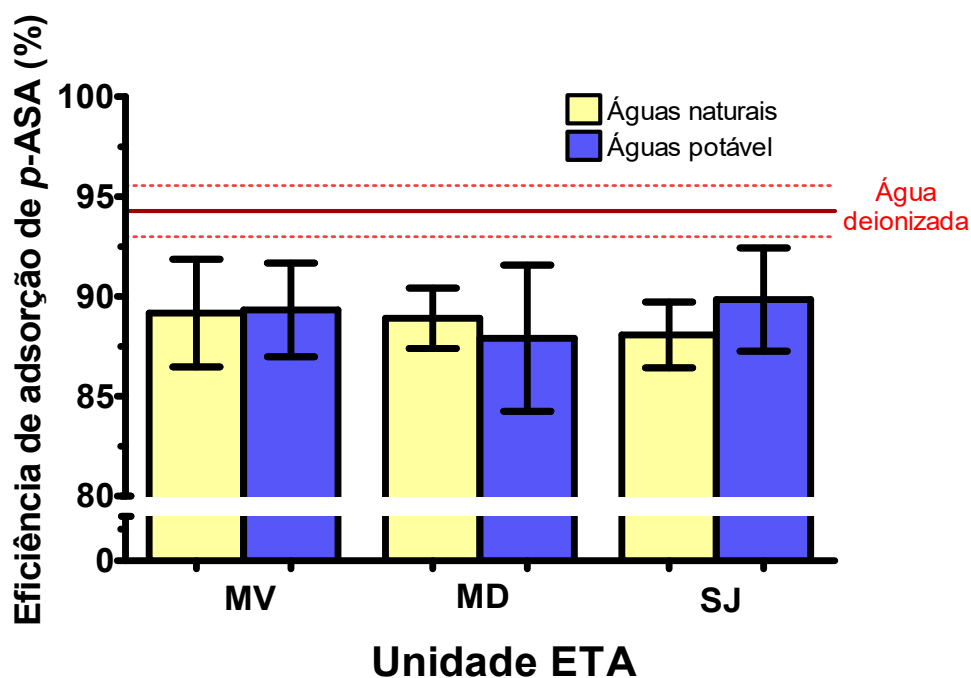


Figura 28. Avaliação da eficiência de adsorção de *p*-ASA pelo UiO-66 em matrizes de águas naturais e potáveis provenientes das diferentes ETAs (MV, MD e SJ). Condições experimentais: 5 mg de UiO-66, 5 mL de solução matriz fortificada com *p*-ASA 100 mg L⁻¹, tempo de adsorção de 45 min.

Observa-se que a presença de matriz (águas naturais e potáveis) promoveu uma leve redução na eficiência de adsorção em comparação à água purificada, fenômeno atribuído ao efeito de matriz. Embora essas matrizes apresentem concentrações detectáveis de cátions metálicos (Tabela II, apêndice), ainda assim, o nível de concentração foi inferior aos valores praticados no estudo de seletividade (vide Seção 5.1.5.). Conforme discutido anteriormente, o estudo de seletividade não indicou influência significativa sobre a eficiência de adsorção. Conseqüentemente, infere-se que para o nível de concentração dos diferentes cátions metálicos nas amostras estudadas não haja alteração significativa da eficiência de adsorção. Contudo, infere-se que a leve redução na eficiência de adsorção observada nas amostras das ETAs decorra da presença de constituintes não quantificados, como ânions ou matéria orgânica. Tais espécies podem atuar reduzindo a disponibilidade dos centros de coordenação, seja por competição iônica ou por impedimento estérico aos sítios ativos do adsorvente.

Complementarmente, a avaliação estatística por meio do teste *One-Way* ANOVA (intervalo de confiança de 95%) confirmou que a eficiência de remoção nas matrizes reais apresenta diferença significativa em relação ao meio isento de matriz. Contudo, os

percentuais de remoção de *p*-ASA obtidos em condições reais de águas naturais e potáveis variaram entre $86,4 \pm 0,8\%$ e $91,1 \pm 0,7\%$ para as amostras utilizadas nesse trabalho. Tais eficiências são consideradas altamente satisfatórias, dada a diversidade de espécies químicas e biológicas presentes em águas naturais e potáveis, as quais podem competir pelos sítios ativos de adsorção disponíveis no material.

Ademais, a análise estatística não identificou diferenças significativas entre os percentuais de remoção obtidos para as amostras coletadas nos pontos de entrada (águas naturais) e saída (águas potáveis) das ETAs avaliadas. Este resultado é de suma importância, pois demonstra que a eficiência do adsorvente é independente da etapa do processo de tratamento. Dessa forma, conclui-se que a remoção do *p*-ASA por meio do material desenvolvido pode ser implementada com sucesso em diferentes pontos do fluxograma de tratamento, conferindo versatilidade à sua aplicação em cenários reais de potabilização.

A adsorção de As(V) utilizando amostras reais de matrizes aquáticas foi descrita recentemente por Razavi e colaboradores¹⁹⁶, que desenvolveram o UiO-66(Zr)-DHTZ. Neste estudo, a estrutura do UiO-66 foi funcionalizada com grupos dihidrotetrazina, criando um material com sítios de adsorção duplos (orgânicos e inorgânicos) que demonstraram uma capacidade adsortiva de 583 mg g^{-1} . O estudo demonstrou que o material é capaz de reduzir a concentração de As para níveis abaixo do LD em amostras de água naturais e potáveis, o que comprova sua viabilidade para o tratamento de águas em cenários práticos. Entretanto, não foram encontrados estudos que avaliem a adsorção de *p*-ASA nessas amostras, visto que a literatura foca majoritariamente em espécies inorgânicas de As. A aplicação para outras espécies químicas de As ainda é pouco explorada, muito embora essas espécies apresentem potencial toxicológico ou possam contribuir para a contaminação de iAs a partir de reações de degradação.

Por fim, cabe ressaltar que a técnica analítica aplicada para quantificação de *p*-ASA nesse estudo, a espectroscopia de absorção molecular UV-Vis, apresentou um limite de quantificação ($LQ = 1,10 \text{ mg L}^{-1}$ de *p*-ASA, equivalente à $0,374 \text{ mg L}^{-1}$ de As) superior ao valor máximo permitido estabelecido pelas regulamentações de potabilidade para As total ($LQ = 0,01 \text{ mg L}^{-1}$). Embora o método tenha sido eficaz para avaliação da capacidade adsortiva do UiO-66, a restrição de sensibilidade da técnica impõe desafios à quantificação do analito em nível de traços.

A fim de determinar a eficiência de remoção do analito por meio de técnicas quantitativas, os resultados obtidos por espectrofotometria UV-Vis foram comparados aos da técnica de GF AAS. Enquanto a quantificação por UV-Vis monitorou a concentração residual da molécula de *p*-ASA, a análise por GF AAS permitiu determinar a concentração residual de As total na solução. Esta comparação, fundamentada na relação estequiométrica das espécies, confirmou que a remoção da molécula de *p*-ASA pelo adsorvente.

Os resultados, compilados na Tabela 11, indicam que não houve diferença estatisticamente significativa entre os métodos (teste-*t* de Student, 95% de confiança), confirmando a exatidão das medições.

Tabela 11. Comparação da eficiência de remoção de *p*-ASA por meio das técnicas de UV-Vis e GF AAS.

Técnica analítica	Eficiência de remoção (%)
UV-Vis (LQ = 0,374 mg L ⁻¹)	91,1 ± 0,7%
GF AAS (LQ = 0,003 mg L ⁻¹)	94,5 ± 4,2%

A fim de atender às exigências normativas, torna-se imprescindível o desenvolvimento de métodos analíticos de maior sensibilidade. Nesse contexto, o emprego de técnicas baseadas em plasma, como a CVG-MIP OES, apresenta-se como uma alternativa, para a quantificação de As em nível traço, assegurando o cumprimento dos requisitos quantitativos e de segurança hídrica estabelecidos pelas normas vigentes.

5.1.7. Avaliação da estabilidade e ciclos de reuso do UiO-66

A viabilidade econômica de um adsorvente em aplicações ambientais é condicionada frente a sua estabilidade estrutura e a quantidade de múltiplos ciclos de adsorção do material. Tais atributos definem o potencial de reuso do material, parâmetro essencial para minimizar o custo operacional.

Neste estudo, o reuso do UiO-66 foi avaliada ao longo de sucessivos ciclos de adsorção utilizando amostras de águas brutas e potáveis fortificadas com 25 mg L⁻¹ de *p*-ASA. A eficiência de remoção não apresentou decréscimo na eficiência de adsorção durante os primeiros quatro ciclos consecutivos, mantendo uma elevada capacidade de adsorção de *p*-ASA nessas matrizes. Este resultado demonstra a robustez do UiO-66 e sua capacidade de manter a integridade estrutural mesmo quando utilizado em múltiplos ciclos.

Contudo, observou-se que os processos de regeneração química via dessorção não atingiram níveis elevados de recuperação. Esse comportamento é atribuído à forte interação de coordenação estabelecida entre os *clusters* de zircônio e o *p*-ASA (ligações Zr–O–As), que confere uma retenção altamente estável do contaminante na superfície do UiO-66. Embora a regeneração total dos sítios ativos seja limitada por essa afinidade química, a estabilidade do material foi confirmada pela manutenção da eficiência até o quarto ciclo. Após o quinto ciclo, verificou-se um declínio na capacidade adsortiva para aproximadamente 60%, indicando a saturação dos sítios ativos do material.

Este perfil de reuso do material é particularmente promissor quando aplicado a remoção de contaminantes à nível ambiental, visto que, em matrizes aquosas ambientais, o *p*-ASA estará presente em concentrações à nível traço. Nessas condições, a saturação dos sítios ativos ocorre apenas após múltiplos ciclos de adsorção. Essa característica amplia a vida útil do UiO-66 na adsorção de *p*-ASA.

5.2. Desenvolvimento de uma metodologia para determinação de As total por CVG-MIP OES

5.2.1. Avaliação do sistema de introdução de amostra

A otimização das condições experimentais para a determinação de As via CVG-MIP OES teve como ponto de partida o estudo da configuração do sistema MSIS. Essa investigação é essencial para estabelecer as condições adequadas de interação entre o analito e os reagentes para produzir AsH₃. As condições operacionais do sistema, tais como as vazões das soluções de amostras e reagentes, são apresentadas na Tabela 12.

Tabela 12. Parâmetros de fluxos reacionais das configurações do MSIS para determinação de As.

Configuração do sistema de MSIS	Vazões (mL min ⁻¹)			Comprimento da alça de reação (cm)
	Amostra	HCl	NaBH ₄	
Sistema 1	1,1	-	1,1	-
Sistema 2	1,1	1,1	1,1	-
Sistema 3	1,1	1,1	1,1	15

A Figura 29 apresenta as intensidades dos sinais analíticos obtidos para a geração de AsH_3 em função das configurações do sistema MSIS avaliados. A avaliação estatística por meio do teste *One-Way* ANOVA (intervalo de confiança de 95%) confirmou que não existe diferença significativa entre os três sistemas avaliados.

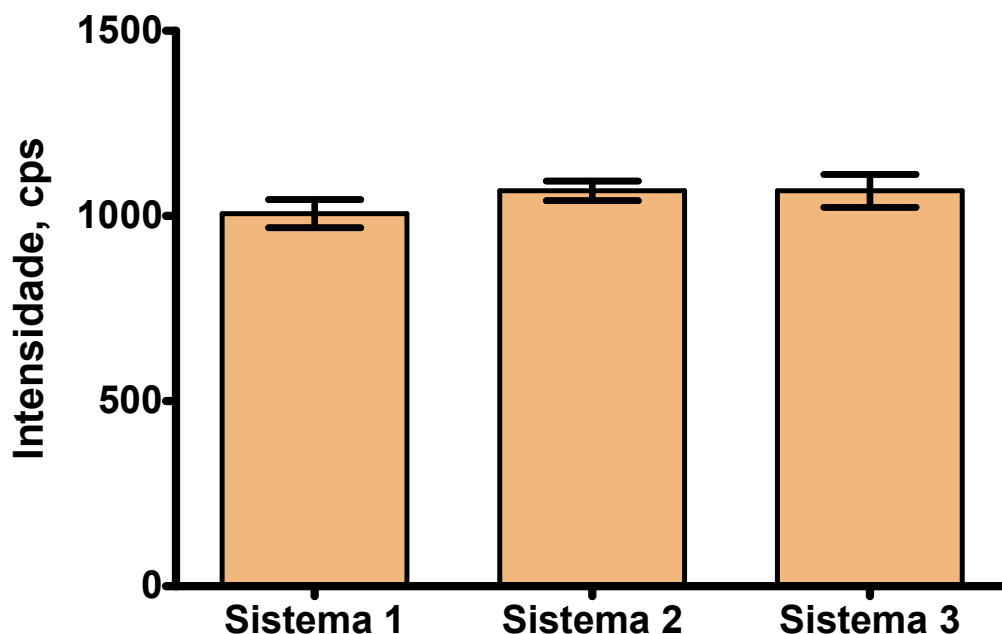


Figura 29. Avaliação da resposta analítica entre os sistemas 1, 2 e 3 para a determinação de As por CVG-MIP OES.

Diante da equivalência estatística entre os resultados, o sistema 2 foi selecionado para os estudos subsequentes. Esta escolha é fundamentada pela simplificação operacional de processamento das amostras. Em contraste, o sistema 1 apresenta limitações críticas, como a redução da frequência analítica devido à necessidade de acidificação prévia, além de elevar o risco de contaminação por manipulação de reagentes. Quanto ao sistema 3, a adição de uma alça de reação tem como finalidade a homogeneização da mistura entre amostra e reagentes, garantindo a estabilidade na produção de AsH_3 . Contudo, o comprimento da alça de reação deve ser criteriosamente otimizado, uma vez que o aumento no tempo de residência no sistema em fluxo pode favorecer a cinética de reações paralelas ao processo. Especificamente, a interação prolongada com metais de transição que podem estar presentes em matrizes de águas naturais pode levar à decomposição do AsH_3 formado, resultando em supressão do sinal analítico.¹⁹⁷

A configuração do sistema MSIS tem sido objeto de estudos na literatura científica. A MSIS permite a operação por nebulização convencional, geração de vapor

químico (CVG) ou o uso simultâneo de ambos (modo misto). No entanto, evidências experimentais demonstram que a introdução simultânea de aerossol via nebulizador, característica do modo misto, compromete a sensibilidade analítica para determinação de As. Kmetov e colaboradores¹⁹⁸ observaram que o sinal de As sofre uma redução de aproximadamente 35% no modo misto em comparação ao modo CVG puro, devido ao resfriamento do plasma provocado pela carga de solvente. Em paralelo, Bitencourt e colaboradores³⁵ demonstraram que o modo de CVG puro proporciona uma sensibilidade significativamente superior à nebulização convencional, resultando em um sinal analítico para o As cerca de 3 vezes maior. Além disso, foi estudado que a configuração do MSIS com uma alça de reação maior (100 cm) é responsável por um aumento do sinal analítico para determinação de As. No entanto, a utilização dessa alça introduz desafios analíticos, como o prolongamento do tempo de análise e a necessidade de monitorar efeitos de matriz a partir de reações paralelas interferentes ao processo de redução para a subsequente produção de AsH₃.

5.2.2. Otimização da concentração de NaBH₄

A otimização das condições reacionais para a geração de AsH₃ foi iniciada pela avaliação da concentração de NaBH₄. O ajuste desta variável é determinante para o desenvolvimento do método analítico por CVG, visto que o NaBH₄ atua como reagente limitante na cinética de redução, governando a eficiência de formação de espécies voláteis de As via CVG. Adicionalmente, a estabilidade química deste reagente em meio aquoso foi assegurada pela adição de NaOH.¹⁹⁹ Esta estratégia visa mitigar a decomposição prematura do NaBH₄ garantindo a manutenção da sua capacidade redutora.

A influência da concentração de NaBH₄ foi investigada no intervalo na ausência do redutor e em um intervalo de 0,25 a 1,75% (m/v), utilizando NaOH a 0,1% (m/v) como agente estabilizante. O comportamento da intensidade do sinal analítico em função da variação do redutor está consolidado na Figura 30.

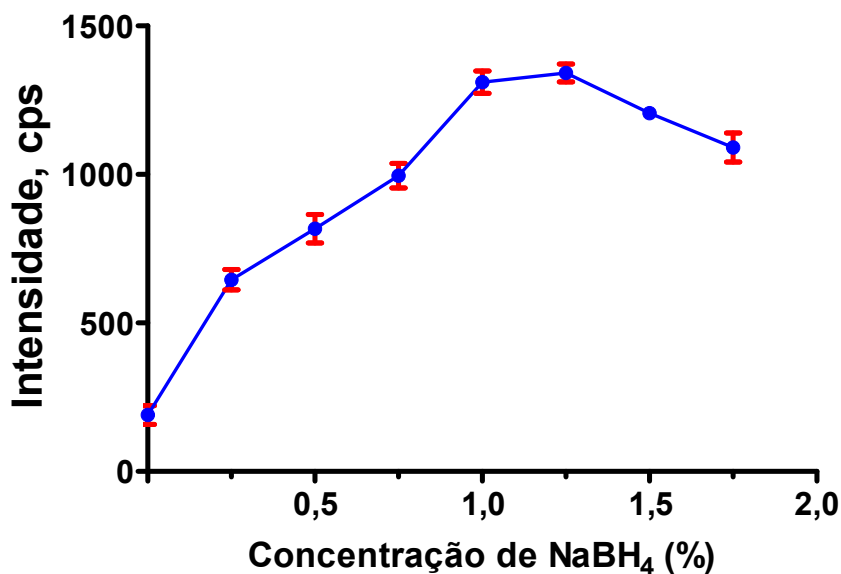


Figura 30. Efeito da concentração de NaBH₄ sobre a intensidade de As empregando o sistema MSIS. (n=3)

Como observado na Figura 30, a intensidade do sinal otimizado de AsH₃ foi obtida em concentrações superiores a 1,0% (m/v) de NaBH₄. Nota-se que, em teores de até 0,5% (m/v), a magnitude do sinal analítico corresponde a aproximadamente metade do valor registrado para a condição de 1,0% (m/v), sugerindo que concentrações inferiores a essa condição são insuficientes para geração química de todo As presente na amostra.

Por outro lado, concentrações de NaBH₄ superiores a 1,25% (m/v) resultaram em uma redução do sinal analítico para As. Este comportamento é causado, primordialmente, devido a geração excessiva de gás H₂ como subproduto da reação. O incremento no fluxo de gás total do sistema reduz o tempo de residência do analito no plasma ou alterações das condições do plasma do MIP OES. Adicionalmente, o emprego de teores elevados de NaBH₄ contribui para o aumento do sinal analítico do branco, uma vez que o próprio reagente atua como fonte de contaminação a nível traço de As.¹⁹⁹

Grüter e colaboradores¹⁹⁹ reportaram valores de contaminação para espécies de As de 0,1079 ng para AsH₃, 0,0400 ng para [As(CH₃)H₂], 0,0308 ng para [As(CH₃)₂H], e 0,0245 ng para [As(CH₃)₃] em 1 mL de solução a 5% (m/v) de NaBH₄. Embora as espécies individuais de arsênio apresentem concentrações a nível traço, a contribuição do As no branco analítico torna-se mais expressiva quando avaliado o teor de As total. Além disso, o estudo testou massas de 3, 8, 10 e 20 mg de NaBH₄ e confirmou que a concentração de As total no branco aumenta linearmente com a quantidade do reagente.

Dessa forma, a concentração de 1,0% (m/v) de NaBH₄ foi estabelecida como a condição ideal para as análises subsequentes. Não foi verificada diferença significativa entre os sinais gerados com 1,0% e 1,25% (m/v) de NaBH₄ conforme a aplicação do teste *t-Student* ($p > 0,05$). A adoção da concentração de 1,0% (m/v) de NaBH₄ corrobora com as condições reacionais mais frequentemente utilizadas na literatura.^{35,200,201}

5.2.3. Otimização da concentração de HCl

A escolha da espécie ácida e a sua concentração são parâmetros que podem influenciar na formação de espécies voláteis, bem como na estabilidade do plasma. Dentre os agentes acidificantes, o ácido clorídrico (HCl) é amplamente utilizado. Além do HCl, outros ácidos inorgânicos podem ser utilizados, como o ácido nítrico (HNO₃), o ácido sulfúrico (H₂SO₄) e o ácido perclórico (HClO₄), além da combinação ácida de HNO₃ e HCl.²⁰²

Pohl e colaboradores¹⁵⁹ investigaram o uso de HCl, HNO₃ e H₂SO₄ como agentes acidificantes na quantificação de As, Se e Sb, concluindo que o HCl proporcionou a maior intensidade de sinal para As na concentração ácida de 1 mol L⁻¹. Os autores também observaram que a natureza do ácido influencia significativamente a formação de hidretos, especialmente para Se e Sb, sendo que o aumento da concentração de HNO₃ pode induzir a oxidação gradual desses elementos, comprometendo a eficiência no processo de geração de hidretos. Diante desses resultados, o presente estudo adotou exclusivamente o HCl no estudo da concentração ácida, devido à sua maior sensibilidade na quantificação de As e à sua menor probabilidade de reações paralelas.

A Figura 31 apresenta os valores de intensidade para diferentes concentrações de HCl. Observa-se que concentrações a partir de 1 mol L⁻¹ resultou na maior intensidade de sinal dentre as condições avaliadas. Concentrações inferiores podem apresentar uma menor eficiência da geração de espécies voláteis, enquanto concentrações superiores não apresentam diferença significativa (*t-student*, IC 95%) quando comparado com a condição escolhida.

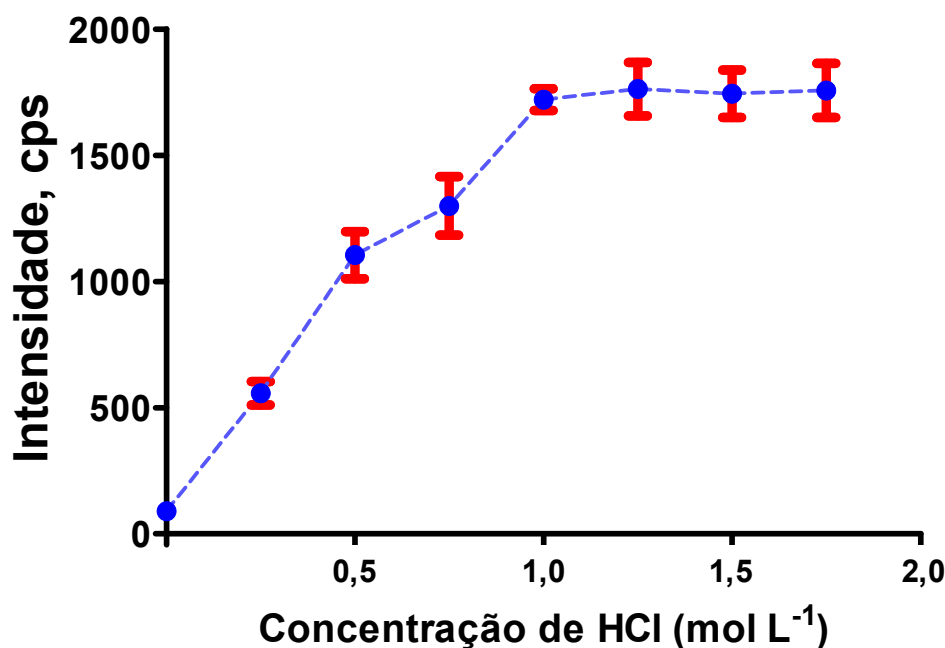


Figura 31. Variação da intensidade do sinal em função da concentração de HCl.

Os resultados obtidos corroboram com achados encontrado na literatura. Carrero e colaboradores²⁰³ demonstram que a eficiência na geração de AsH₃ é dependente da forma química que o As está presente em solução. Os autores evidenciaram a resposta analítica para soluções contendo As(III), As(V), MMAA e DMAA de forma isolada. A cinética de geração de AsH₃ é favorecida em meios contendo predominantemente As(III). Sob tais condições, a magnitude do sinal analítico atinge um patamar de estabilidade em concentrações de HCl superiores a 1,0 mol L⁻¹, corroborando integralmente os perfis observados no presente estudo.

5.2.4. Avaliação do comprimento de onda

A seleção do comprimento de onda mais adequado para a quantificação de As é uma etapa essencial para avaliação do método analítico, especialmente diante das discrepâncias reportadas na literatura. Bitencourt et al.³⁵ empregaram a linha de emissão de 193,965 nm, enquanto Tanabe et al.²⁰⁴ utilizaram 188,979 nm. Pohl et al.²⁰⁵, por sua vez, adotaram a linha de emissão de 228,8 nm. Por sua vez, Mikheev et al.²⁰⁶ adotaram um conjunto de múltiplas linhas de emissão, incluindo 188,979 nm, 228,979 nm e 234,984 nm, evidenciando a ausência de consenso descrita na literatura sobre a escolha mais apropriada do comprimento de onda na quantificação de As.

No presente estudo, foram avaliadas as principais linhas de emissão do As em 188,979 nm, 193,695 nm, 197,198 nm, 228,812 nm e 234,984 nm, selecionadas conforme

as recomendações do fabricante. As curvas de calibração obtidas para estes comprimentos de onda são apresentadas na Figura 32. A análise das curvas de calibração revelou que a maior inclinação foi obtida no comprimento de onda de 234,984 nm, entretanto algumas limitações foram evidenciadas para essa linha de emissão como elevado desvio padrão dos pontos e um sinal de fundo 3 vezes maior aos demais comprimentos de onda. Por outro lado, a linha de 228,812 nm destacou-se por aliar uma alta sensibilidade a um ruído de fundo controlado, similar ao das linhas de menor intensidade.

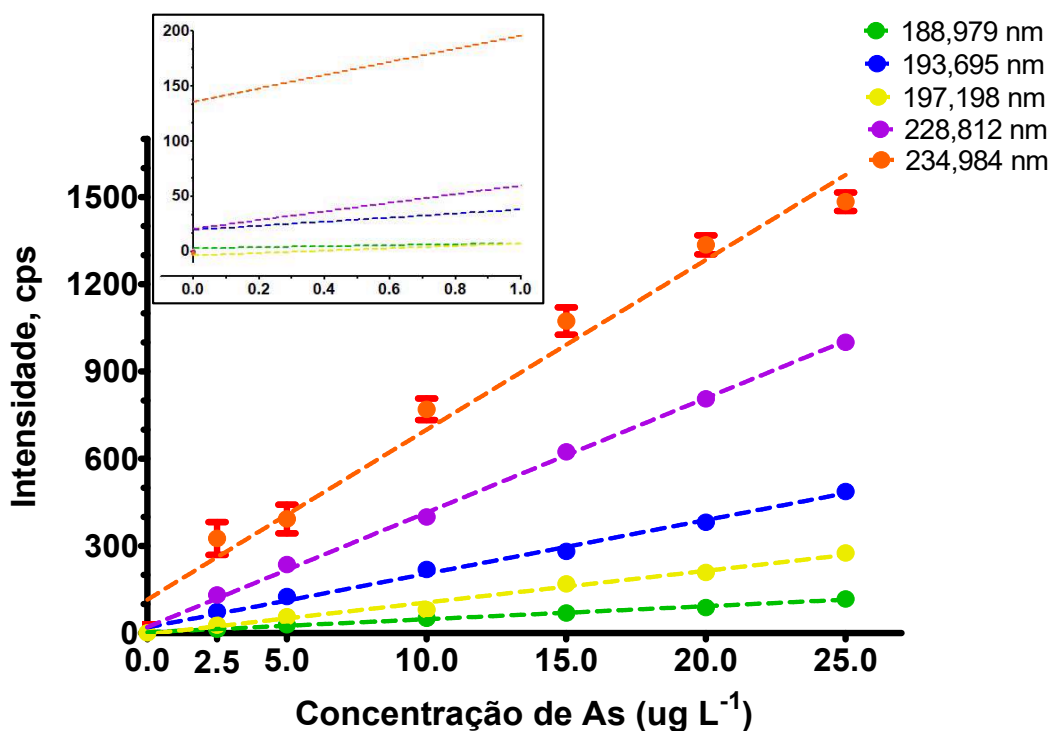


Figura 32. Curvas de calibração para as diferentes linhas de emissão de As. Em destaque mostra a faixa linear em baixas concentrações (0 a 1 $\mu\text{g L}^{-1}$), evidenciando o intercepto das curvas no eixo y.

Adicionalmente, a seleção da linha de emissão mais adequada é obtida com base de figuras de mérito como SBR, BEC e LOD. Os valores obtidos destes parâmetros analíticos, bem como os parâmetro obtidos na curva de calibração são mostrados na Tabela 14.

Tabela 13. Parâmetros analíticos para a determinação de As em diferentes linhas de emissão.

Linha de emissão (nm)	R²	Coefficiente angular	SBR	BEC (10 µg L⁻¹)	LD (µg L⁻¹)
188,979 (I)	0,9872	4,486	2,175	4,914	3,822
193,695 (I)	0,9922	18,46	2,216	4,872	3,622
197,198 (I)	0,9660	10,90	0,038	210,453	8,105
228,812 (I)	0,9955	39,38	2,426	3,965	3,396
234,984 (I)	0,9736	115,17	0,483	21,856	20,905

A SBR representa a relação entre a intensidade do sinal do analito e o ruído de fundo, sendo um parâmetro crítico para a sensibilidade do método. Valores elevados de SBR possibilitam uma melhor distinção entre o analito e o ruído instrumental. A BEC, por sua vez, está associada à influência do sinal de fundo na resposta analítica, com valores mais baixos indicando menor interferência espectral. O LD representa a menor concentração do analito que pode ser detectada com significância estatística, sendo que valores reduzidos indicam uma maior capacidade do método em identificar o analito em concentrações traço.

Os resultados indicados na Tabela 13 evidenciam que o comprimento de onda de 228,812 nm superou as demais linhas de emissão em termos de desempenho analítico, apresentando a maior SBR, além dos menores valores de BEC e LOD. Adicionalmente, esta linha de emissão exibiu um coeficiente de determinação ($R^2 = 0,9955$) superior, o que indica um ajuste satisfatório ao modelo linear e uma maior correlação entre a intensidade do sinal e a concentração de As dentro da faixa de trabalho avaliada. Embora as linhas de emissão em 188,979 nm e 193,695 nm tenham demonstrado parâmetros de sensibilidade comparáveis aos de 228,812 nm, sua aplicação é limitada pela intensa absorção da radiação por espécies atmosféricas, como o oxigênio molecular (O₂). Portanto, a linha de 228,812 nm foi selecionada como a mais adequada para a determinação de As. Esta escolha encontra-se em estreita consonância com os resultados descritos na literatura para a análise de arsênio em matrizes aquosas.²⁰⁶

5.2.5. Avaliação da etapa de pré-redução

A cinética para a CVG está relacionada à forma química e o estado de oxidação em que o elemento se encontra na amostra. Para o caso do As, a eficiência na formação de AsH₃ é significativamente superior quando o elemento se encontra na forma de As(III).

Conseqüentemente, para aumentar a resposta analítica para determinação de As total, uma estratégia está na conversão de todo As presente na amostra para espécie de As(III).

Diversos agentes pré-redutores são relatados na literatura, sendo o KI amplamente empregado para pré-redução de As. Outros agentes pré-redutores, como a L-cisteína e tiourea são apresentados como reagentes eficazes para redução do As(V) para As(III).²⁰⁷

A Figura 33 demonstra a intensidade de sinal correspondentes à etapa de pré-redução sob diferentes condições de pré-redução. Para todos os ensaios, estabeleceu-se um tempo de reação fixo de 1 hora. A eficiência de redução foi monitorado por meio da comparação da intensidade de sinal de geração de AsH₃ obtidas para soluções contendo As(III) e As(V) de forma isolada.

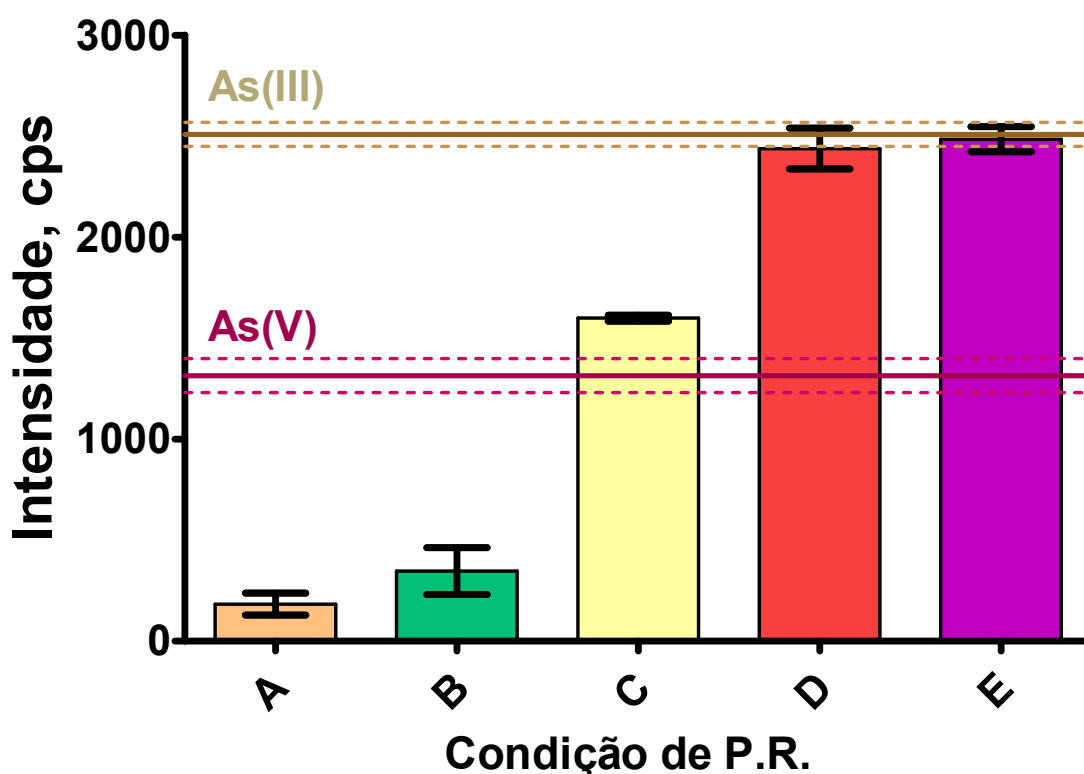


Figura 33. Avaliação da eficiência de diferentes agentes redutores na conversão de As(V) para As(III). As linhas horizontais indicam os sinais referência para soluções de As(III) e As(V) sem tratamento. Condições: (A) L-cisteína 2% (m/v) em HCl 0,10 mol L⁻¹; (B) L-cisteína 0,5% (m/v) em HCl 0,25 mol L⁻¹; (C) KI 0,50% (m/v) + ácido ascórbico 2,0% (m/v) em HCl 1,00 mol L⁻¹; (D) Tiourea 2,0% (m/v) + ácido ascórbico 1,0% (m/v) em HCl 1,00 mol L⁻¹; (E) Tiourea 2,0% (m/v) em HCl 1,00 mol L⁻¹. Tempo de pré-redução: 1h.

Conforme ilustrados na Figura 33, as condições experimentais A e B, que empregaram a L-cisteína como agente pré-redutor, apresentaram um decréscimo na intensidade de sinal de As em comparação à resposta obtida para uma solução de As(V) isolado. Os valores médios registrados foram de -86,1% para a condição A e -73,6% para a condição B.

Esse decréscimo no sinal analítico para as condições A e B pode ser atribuído à formação de complexos tioarsênicos cineticamente inertes em meio ácido ($\text{HCl} < 0,1 \text{ mol L}^{-1}$). Nessas condições, os grupos tióis da L-cisteína interagem com o As em solução, favorecendo a formação de grupos As-SH e a subsequente precipitação de fases minerais, como o sulfeto de arsênio (As_2S_3).^{38,208,209} Samanta e Clifford²⁰⁸ investigaram a estabilidade do As(III) em águas sulfídicas e observaram que a formação de espécies tioarsênicas é um fator influenciado pelo tempo de contato. Os resultados demonstraram uma conversão de cerca de 30% do As(III) em espécies As-SH em um tempo de equilíbrio de apenas 15 minutos, quantificados após separação por colunas de troca iônica. Esse fenômeno é determinante para a exatidão na determinação de As total, visto que a formação de precipitados de As_2S_3 poderá produzir resultados inexatos.

Diferentemente do observado para as condições contendo L-cisteína, as condições C, D e E apresentaram um aumento na intensidade de sinal, indicando uma eficiência de pré-redução. Para a condição C, que utilizou KI como agente pré-redutor, obteve-se uma eficiência de conversão de apenas $23,8 \pm 1,2\%$. Este desempenho mostrou-se significativamente inferior aos resultados alcançados pelas condições D e E, as quais empregaram a tioureia como agente pré-redutor e atingiram uma recuperação próxima a condição de As(III) isolado. Além disso, a comparação entre as condições D (presença de ácido ascórbico) e E (ausência de ácido ascórbico) não demonstrou diferença estatística, conforme o teste *t-student* ($p > 0,05$).

Nesse contexto, a condição E foi selecionada como agente pré-redutor para posterior determinação de As total. A eficiência no uso desse reagente para quantificação de As via CVG-MIP OES foi evidenciado em estudos anteriores por Bitencourt e colaboradores, que compararam o desempenho da L-cisteína, do KI e da tioureia na etapa de pré-redução de As.³⁵ Os autores obtiveram uma melhor condição de pré-redução utilizando a tioureia, em concentração de 2% (m/v) em meio de $1,2 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl, sob um tempo de pré-redução de 10 minutos. O emprego dessa condição permitiu uma conversão total de As(V) para As(III). Adicionalmente, os autores evidenciaram uma robustez nessa condição, demonstrando que a presença de HNO_3 em concentrações de até

80% (v/v) não interferem na interconversão das espécies de As(III), permitindo o uso desse reagente para amostras de digeridos de alta acidez residual.

5.2.6. Avaliação da fotodegradação do *p*-ASA como etapa de preparo de amostra

A determinação de As total em matrizes aquosas ambientais via CVG-MIP OES exige que o analito esteja em uma forma quimicamente acessível para a reação de geração de hidretos. Estudos conduzidos por Jaworek e colaboradores³⁹ demonstraram que a reação de redução de compostos organoarsênicos apresenta baixas taxas de recuperação, comprometendo a quantificação de As total nessas matrizes. Esse comportamento decorre da ligação As-C apresentar elevada estabilidade química e térmica à molécula.

Nesse contexto, a fotodegradação promovida por irradiação UV-C foi integrada a este trabalho como uma etapa crítica de preparo de amostra. Esta abordagem visa a clivagem da estrutura orgânica, convertendo o *p*-ASA em espécies de iAs (As(III) ou As(V)). Essa transformação é fundamental para a sua posterior quantificação, uma vez que as espécies geradas podem ser posteriormente convertidas a um estado de oxidação único (As(III)) via etapa de pré-redução.

A fotodegradação do *p*-ASA foi investigada sob incidência de irradiação UV-C, fundamentada no princípio de clivagem da ligação As-C. Esse processo visa a conversão do As orgânico em espécies de iAs, as quais podem ser transformadas em As(III) ou As(V), a depender do potencial redox e do pH do meio reacional.

Na literatura, a utilização de radiação UV-C (254 nm) encontra-se descrita como uma fonte de irradiação eficiente na promoção da degradação do *p*-ASA.^{42,172} Adicionalmente, Czaplicka e colaboradores associaram o emprego de lâmpadas UV-C como fonte de irradiação para simular o tratamento de desinfecção aplicados à efluentes de origem agropecuária.⁴²

Considerando o potencial da irradiação UV-C na fotodegradação do *p*-ASA, o emprego desta técnica foi investigado como etapa de preparo de amostra para posterior quantificação de As total via CVG-MIP OES. A Figura 34 apresenta os resultados obtidos sob quatro condições de fotodegradação, nas quais foram avaliados variando condições de pH e a adição de H₂O₂ como agente fotocatalítico. Após o processo de fotodegradação por um período de 180 minutos de irradiação UV-C, todas as amostras foram submetidas a uma etapa de pré-redução, visando a conversão integral do As residual em As(III).

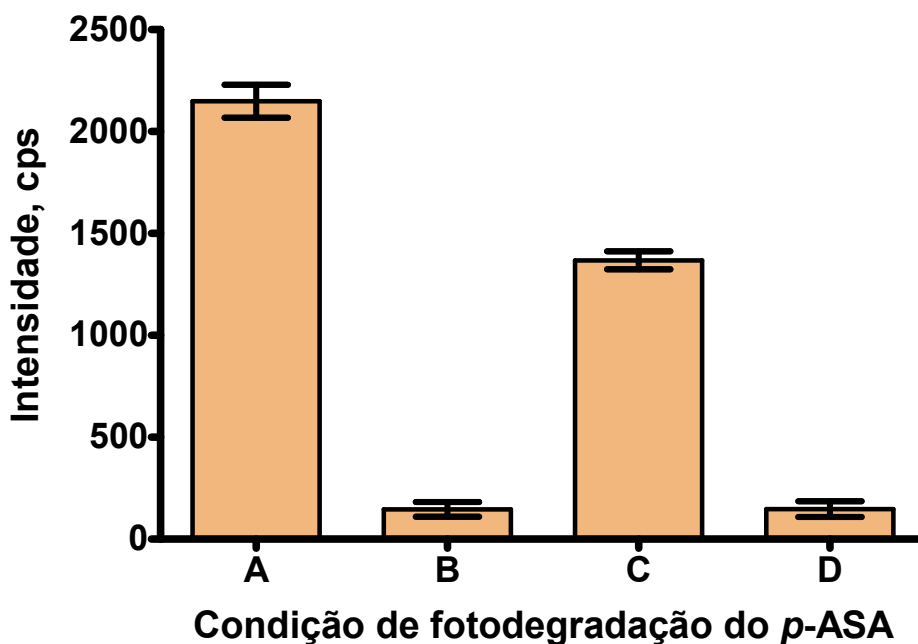


Figura 34. Efeito das condições reacionais para a fotodegradação do *p*-ASA. Condições experimentais: (A) UV em pH 2,0; (B) UV em pH 2,0 com H₂O₂ 0,5 mol L⁻¹; (C) UV em pH 11,0; (D) UV em pH 11,0 com H₂O₂ 0,5 mol L⁻¹.

Os resultados demonstram que a condição A, sob meio ácido (pH 2,0), apresentou a maior eficiência de fotodegradação do *p*-ASA entre os parâmetros analisados. Em contraste, sob condições básicas (pH 11,0), observou-se uma redução significativa na eficiência de fotodegradação do *p*-ASA.

Os resultados obtidos divergem dos reportados por Xu e colaboradores¹⁷², os quais descrevem uma cinética de fotodegradação do *p*-ASA em meio alcalino aproximadamente 50 vezes superior à observada em meio ácido. Essa variação pode ser atribuída à influência do pH sobre a eficiência na geração de AsH₃, visto que a acidez do meio constitui em uma variável crítica para o processo de CVG.

Adicionalmente, observou-se um decréscimo acentuado na intensidade de sinal para as condições B e D, ambas caracterizadas pela presença de H₂O₂. Diante dessa divergência no comportamento químico das condições de fotodegradação, investigou-se a influência do H₂O₂ na formação de AsH₃. A Figura 35 apresenta os resultados do sinal analítico em soluções de As(III) em função de diferentes concentrações de H₂O₂.

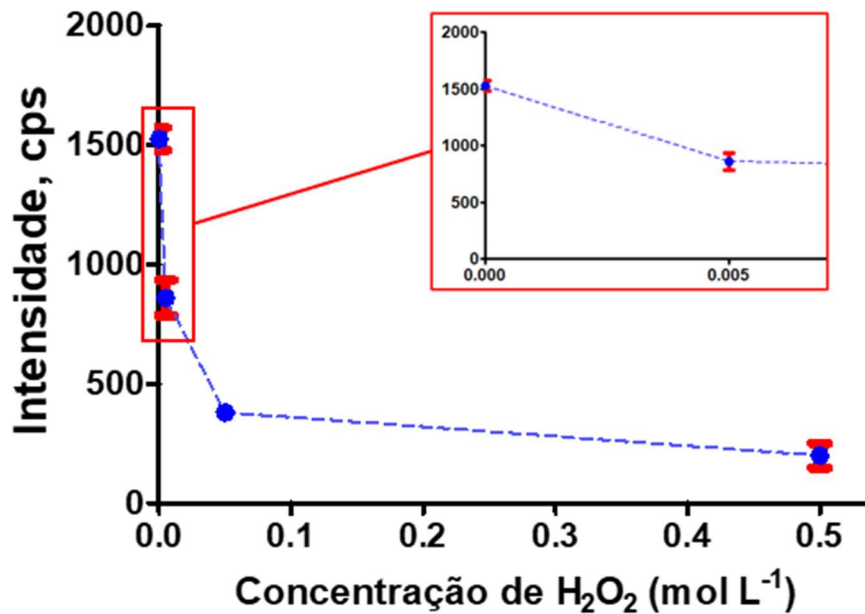


Figura 35. Efeito da concentração de H₂O₂ para formação de AsH₃. Em destaque (quadro interno) corresponde a região de 0 a 0,005 mol L⁻¹ de H₂O₂.

Os resultados obtidos evidenciam que o incremento na concentração de H₂O₂ impacta negativamente a eficiência de geração de AsH₃. Conforme ilustrado na Figura 35, a condição experimental contendo 0,5 mol L⁻¹ de H₂O₂ promoveu um decréscimo acentuado no sinal analítico, retendo apenas cerca de 13% da intensidade de sinal observada na ausência deste reagente. A consistência observada entre a resposta analítica da solução de As(III) e as condições B e D de fotodegradação (Figura 34) evidencia que os resultados obtidos para fotodegradação na presença de H₂O₂ pode estar associado a sua interferência na formação de AsH₃.

Dada a ausência de estudos na literatura que reportem a ação do H₂O₂ na reação de CVG, estudos futuros serão conduzidos para avaliar se esta influência está relacionada ao mecanismo cinético da geração de AsH₃ ou a parâmetros instrumentais.

Adicionalmente, o método de preparo de amostra proposto foi comparado à digestão por via úmida empregando HNO₃ concentrado. A Figura 36 apresenta a eficiência de geração de AsH₃ para soluções contendo *p*-ASA sob três condições distintas: sem tratamento prévio (controle), após digestão com HNO₃ 14 mol L⁻¹ e sob fotodegradação UV em pH 2,0.

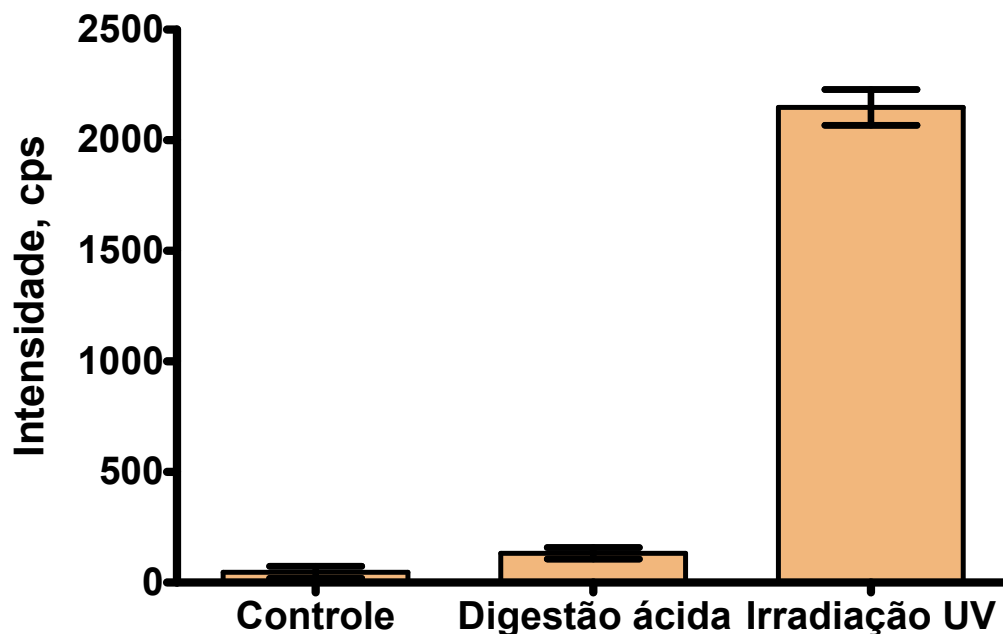


Figura 36. Avaliação da eficiência de diferentes métodos de preparo de amostra do *p*-ASA para determinação de As total via CVG-MIP OES.

Os resultados demonstram que o tratamento utilizando a digestão ácida é insuficiente para promover a degradação do *p*-ASA. Além da baixa eficiência de degradação, o uso de ácidos inorgânicos oxidantes em alta concentração impõe severas limitações analíticas. Entre estas, destacam-se a geração de resíduos perigosos, o aumento do sinal do branco, além da necessidade de etapas de diluição necessário para análise via CVG.

Complementarmente, a cinética de degradação do *p*-ASA foi investigada com o intuito de determinar o tempo de exposição necessário para promover a clivagem da ligação As-C. A Figura 37 demonstra a taxa de geração de AsH₃ em função de diferentes tempos de incidência de irradiação UV-C.

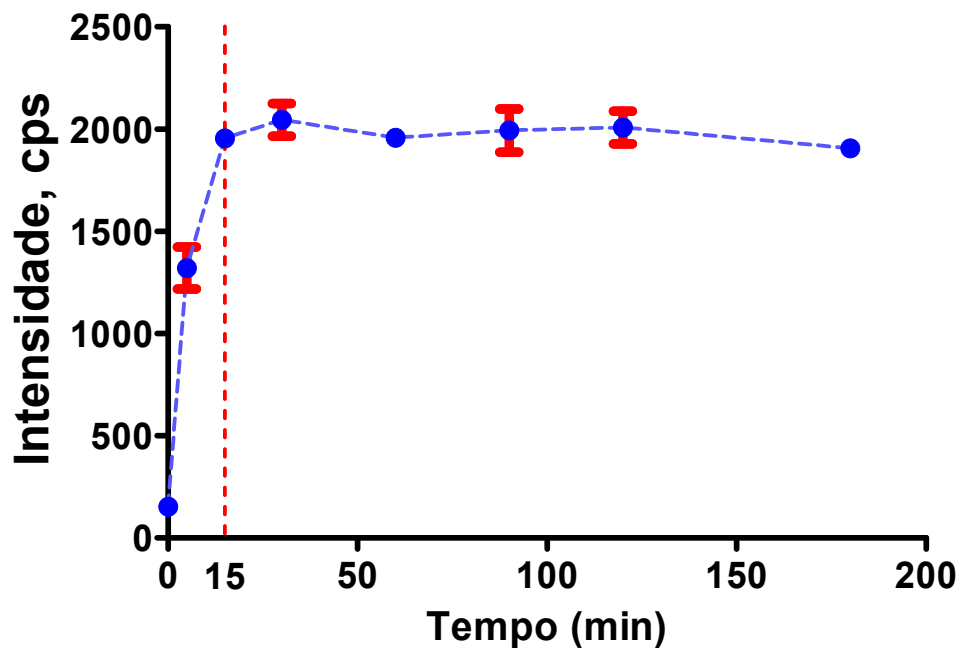


Figura 37. Avaliação da cinética de fotodegradação do *p*-ASA e geração de AsH₃ em função do tempo de exposição à irradiação UV-C.

Com base nos perfis cinéticos obtidos, o tempo de 15 minutos foi selecionado como a condição otimizada para a fotodegradação do *p*-ASA. Observou-se que tempos de irradiação inferiores a esse valor resultam em uma redução de aproximadamente 30% da resposta analítica, ao passo que tempos superiores levam a um patamar de estabilidade na formação de AsH₃. A análise estatística (teste t-Student, nível de confiança de 95%) confirmou a ausência de diferença significativa entre os resultados obtidos para os tempos de 15 e 30 minutos, justificando a escolha do menor tempo de incidência para obtenção de um método efetivo de fotodegradação do *p*-ASA.

5.2.7. Fotodegradação do *p*-ASA em amostras de águas naturais e potáveis

A aplicabilidade do método de fotodegradação por irradiação UV-C foi avaliada em matrizes de águas naturais e potáveis, visando investigar o efeito de matriz. De forma análoga à metodologia de aplicabilidade adotada anteriormente (Capítulo 1), utilizaram-se amostras de águas brutas e potáveis oriundas de três ETAs para avaliar a eficácia do método em matrizes naturais e potáveis, respectivamente.

A Figura 38 ilustra o desempenho da metodologia de fotodegradação por irradiação UV-C após a fortificação das amostras com *p*-ASA. Os ensaios foram conduzidos utilizando matrizes provenientes das três ETAs obtidas neste estudo.

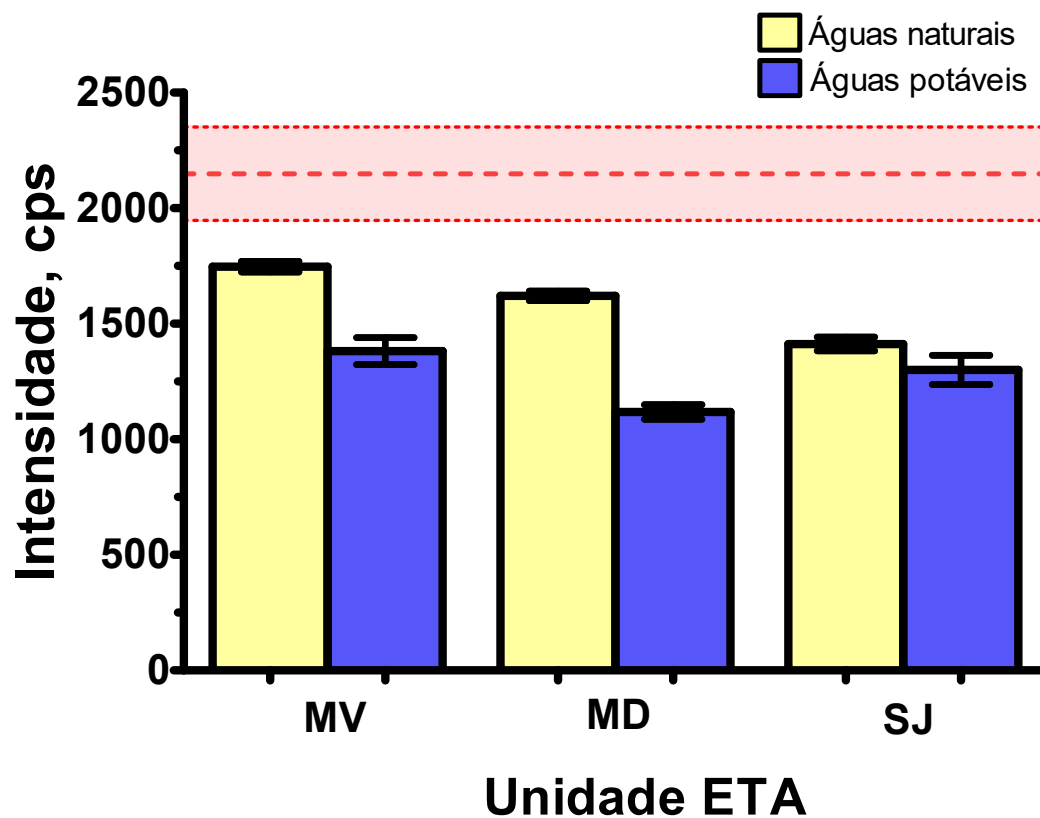


Figura 38. Avaliação da influência da matriz na fotodegradação de *p*-ASA em amostras de águas naturais (barra amarela) e potáveis (barra azul) proveniente das diferentes ETAs.

Os resultados demonstram que a composição da matriz exerce influência direta no processo de fotodegradação do *p*-ASA. Observou-se uma diferença estatística em todas as amostras quando comparadas ao controle em água deionizada (representadas pela linha vermelha), conforme o teste *t-student*, com nível de confiança de 95%. Ao analisar as etapas de purificação em uma mesma estação, verificou-se uma redução nas taxas de degradação em amostras de águas potáveis. Para todas as amostras de ETAs avaliadas, as condições contendo na presença de água naturais apresentaram maior eficiência de fotodegradação do *p*-ASA quando comparados aos resultados na presença de água potáveis.

6. CONCLUSÃO

A incidência de compostos organoarsênicos, como o *p*-ASA, em recursos hídricos em decorrência de atividades antropogênicas traz a necessidade de estratégias avançadas de remediação e monitoramento ambiental. O potencial toxicológico do As, associado a riscos carcinogênicos e dermatológicos, exige que águas destinadas ao consumo humano atendam a padrões rigorosos de potabilidade.

Nesse trabalho, foram desenvolvidas duas frentes de estudo: a avaliação do *cluster* metálico à base de Zr, UiO-66, para a remoção de *p*-ASA em matrizes aquosas, e o desenvolvimento de uma metodologia analítica confiável para quantificação de As total em matrizes contaminadas com *p*-ASA utilizando a técnica de CVG-MIP OES.

O UiO-66 foi sintetizado com sucesso, apresentando uma estrutura cristalina estável, morfologia nanométrica e elevada área superficial específica de $914 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Os resultados demonstraram que o material possui uma excelente performance adsortiva, com eficiência de remoção média de 94,1% em uma ampla faixa de pH (4,0 a 8,0), mantendo sua integridade estrutural mesmo após o processo de adsorção. A interação entre o *p*-ASA e o adsorvente foi confirmada pela formação de ligações coordenadas estáveis do tipo Zr-O-As.

O estudo das isotermas de adsorção revelou que o mecanismo ocorre predominantemente em monocamada, seguindo o modelo de Langmuir, com uma capacidade máxima de adsorção de $542,6 \text{ mg g}^{-1}$. Esse valor mostrou-se significativamente superior a outros adsorventes relatados na literatura, o que é atribuído à presença de defeitos estruturais no material que disponibilizam sítios ativos adicionais nos *clusters* de Zr. Em relação à cinética, o modelo de Avrami forneceu o melhor ajuste, indicando que o equilíbrio é atingido rapidamente, com 90% da capacidade adsortiva alcançada em apenas 10 minutos.

Tendo em vista a necessidade de avaliar o efeito da presença de íons concomitantes a eficiência de adsorção, a seletividade do UiO-66 frente ao *p*-ASA foi testada frente a diversos interferentes. Observou-se uma boa seletividade de adsorção na presença de cátions, enquanto ânions como F^- e PO_4^{3-} , além de matéria orgânica (ácidos oxálico e húmico), provocaram uma redução na eficiência adsortiva devido à competição pelos sítios ativos e impedimento estérico. Apesar disso, o material demonstrou robustez ao ser aplicado em amostras de águas naturais e potáveis provenientes de diferentes ETAs, alcançando percentuais de remoção entre 86,4% e 91,1%. Embora a dessorção tenha se

mostrado baixa (indicando uma ligação química forte e estável), o adsorvente manteve sua funcionalidade ao longo de ciclos sucessivos de reuso, até a saturação completa do material.

Para a quantificação de As total, a técnica de CVG-MIP OES foi avaliada no sentido de potencializar a resposta analítica em comparação ao sistema convencional de introdução de amostras por nebulização pneumática. As condições reacionais ideais para geração de AsH_3 incluíram o uso de 1,0% de NaBH_4 e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl . A linha de emissão de 228,812 nm foi selecionada por apresentar o melhor desempenho analítico em termos de SBR e melhor LD. Além disso, a etapa de pré-redução com tiourea 2% com HCl 1 mol L^{-1} e um tempo de reação de 1 hora, mostrou-se fundamental para converter todo o iAs em As(III), garantindo a exatidão necessária para a quantificação de As total por CVG- MIP OES.

Adicionalmente, a fotodegradação promovida por irradiação UV-C demonstrou ser uma metodologia promissora para o preparo de amostra de matrizes contendo *p*-ASA, promovendo a clivagem eficiente das ligações As-C. Com uma taxa de conversão para iAs superior a 85% e cinética de degradação acelerada (apenas 15 minutos), a metodologia assegura integridade na quantificação de As total, superando as limitações impostas a estabilidade da ligação orgânica do *p*-ASA em matrizes contaminadas.

Dessa forma, a avaliação feita nesse estudo permitiu concluir que o UiO-66 é um material altamente eficiente e versátil para a remediação de águas contaminadas com *p*-ASA. Paralelamente, a metodologia por CVG-MIP OES, associado ao estudo de fotodegradação por UV-C, consolidou-se como uma alternativa de alta sensibilidade e eficiência, essencial para o monitoramento ambiental de As.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BHAT, A. et al. Arsenic Contamination Needs Serious Attention: An Opinion and Global Scenario. **Pollutants**, v. 4, n. 2, p. 196–211, 8 abr. 2024.
- [2] BAKER, B. A.; CASSANO, V. A.; MURRAY, C. Arsenic Exposure, Assessment, Toxicity, Diagnosis, and Management: Guidance for Occupational and Environmental Physicians. **Journal of Occupational & Environmental Medicine**, v. 60, n. 12, p. e634–e639, dez. 2018.
- [3] 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.
- [4] ZENG, Q.; ZHANG, A. Assessing potential mechanisms of arsenic-induced skin lesions and cancers: Human and in vitro evidence. **Environmental Pollution**, v. 260, p. 113919, maio 2020.
- [5] ZHOU, Q.; XI, S. A review on arsenic carcinogenesis: Epidemiology, metabolism, genotoxicity and epigenetic changes. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 99, p. 78–88, nov. 2018.
- [6] ATSDR. **TOXICOLOGICAL PROFILE FOR ARSENIC**. Atlanta: Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2007.
- [7] PATEL, K. S. et al. A review on arsenic in the environment: contamination, mobility, sources, and exposure. **RSC Advances**, v. 13, n. 13, p. 8803–8821, 2023.
- [8] CUBADDA, F. et al. Human exposure to dietary inorganic arsenic and other arsenic species: State of knowledge, gaps and uncertainties. **Science of The Total Environment**, v. 579, p. 1228–1239, fev. 2017.
- [9] DOERGE, D. R. et al. Reduction by, ligand exchange among, and covalent binding to glutathione and cellular thiols link metabolism and disposition of dietary arsenic species with toxicity. **Environment International**, v. 144, p. 106086, nov. 2020.
- [10] SATTAR, A. et al. Metabolism and toxicity of arsenicals in mammals. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 48, p. 214–224, dez. 2016.
- [11] IARC. **Some Drinking-water Disinfectants and Contaminants, including Arsenic**. Lyon, France Geneva: International Agency for Research on Cancer, 2004.
- [12] **Guidelines for drinking-water quality: fourth edition incorporating the first and second addenda**. . Geneva: World Health Organization, 2022.
- [13] BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE. PORTARIA GM/MS Nº 888, DE 4 DE MAIO DE 2021. . 4 maio 2021.
- [14] **The-Sustainable-Development-Goals-Report-2020**. , [s.d.].
- [15] LIU, X. et al. Arsenic pollution of agricultural soils by concentrated animal feeding operations (CAFOs). **Chemosphere**, v. 119, p. 273–281, jan. 2015.

- [16] SILBERGELD, E. K.; NACHMAN, K. The Environmental and Public Health Risks Associated with Arsenical Use in Animal Feeds. **Annals of the New York Academy of Sciences**, v. 1140, n. 1, p. 346–357, out. 2008.
- [17] YANG, Z. et al. Arsenic Metabolites, Including *N*-Acetyl-4-hydroxy-m-arsanilic Acid, in Chicken Litter from a Roxarsone-Feeding Study Involving 1600 Chickens. **Environmental Science & Technology**, v. 50, n. 13, p. 6737–6743, 5 jul. 2016.
- [18] P. MANGALGIRI, K.; ADAK, A.; BLANEY, L. Organoarsenicals in poultry litter: Detection, fate, and toxicity. **Environment International**, v. 75, p. 68–80, fev. 2015.
- [19] GUPTA, S. K. et al. Transfer of arsenic from poultry feed to poultry litter: A mass balance study. **Science of The Total Environment**, v. 630, p. 302–307, jul. 2018.
- [20] LIU, Y. et al. Pollution characteristics and health risk assessment of arsenic transformed from feed additive organoarsenicals around chicken farms on the North China Plain. **Chemosphere**, v. 278, p. 130438, set. 2021.
- [21] CAUMETTE, G. et al. Arsenic Speciation in Plankton Organisms from Contaminated Lakes: Transformations at the Base of the Freshwater Food Chain. **Environmental Science & Technology**, v. 45, n. 23, p. 9917–9923, 1 dez. 2011.
- [22] ZHOU, S. et al. Organoarsenic conversion to As(III) in subcritical hydrothermal reaction of livestock manure. **Journal of Hazardous Materials**, v. 402, p. 123571, jan. 2021.
- [23] REHMAN, M. U. et al. Fate of arsenic in living systems: Implications for sustainable and safe food chains. **Journal of Hazardous Materials**, v. 417, p. 126050, set. 2021.
- [24] YANG, T. et al. Efficient removal of p-arsanilic acid and arsenite by Fe(II)/peracetic acid (Fe(II)/PAA) and PAA processes. **Water Research**, v. 241, p. 120091, ago. 2023.
- [25] CHEN, S. et al. Simultaneous removal of para-arsanilic acid and the released inorganic arsenic species by CuFe₂O₄ activated peroxymonosulfate process. **Science of The Total Environment**, v. 742, p. 140587, nov. 2020.
- [26] XIE, X.; HU, Y.; CHENG, H. Rapid degradation of p-arsanilic acid with simultaneous arsenic removal from aqueous solution using Fenton process. **Water Research**, v. 89, p. 59–67, fev. 2016.
- [27] SHU, Z. et al. Iron scrap derived nano zero-valent iron/biochar activated persulfate for p-arsanilic acid decontamination with coexisting microplastics. **Journal of Environmental Sciences**, v. 151, p. 733–746, maio 2025.
- [28] ALAM, E. Metal–organic frameworks (MOFs) for arsenic remediation: a brief overview of recent progress. **RSC Advances**, v. 15, n. 25, p. 20281–20308, 2025.
- [29] SARKER, M.; SONG, J. Y.; JHUNG, S. H. Adsorption of organic arsenic acids from water over functionalized metal-organic frameworks. **Journal of Hazardous Materials**, v. 335, p. 162–169, ago. 2017.
- [30] DING, W.-Q. et al. Current advances in the detection and removal of organic arsenic by metal-organic frameworks. **Chemosphere**, v. 339, p. 139687, out. 2023.

- [31] REGO, R. M.; KURKURI, M. D.; KIGGA, M. A comprehensive review on water remediation using UiO-66 MOFs and their derivatives. **Chemosphere**, v. 302, p. 134845, set. 2022.
- [32] HE, X. et al. Exceptional adsorption of arsenic by zirconium metal-organic frameworks: Engineering exploration and mechanism insight. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 539, p. 223–234, mar. 2019.
- [33] MA, J. et al. Speciation and detection of arsenic in aqueous samples: A review of recent progress in non-atomic spectrometric methods. **Analytica Chimica Acta**, v. 831, p. 1–23, jun. 2014.
- [34] MÜLLER, A.; POZEBON, D.; DRESSLER, V. L. Advances of nitrogen microwave plasma for optical emission spectrometry and applications in elemental analysis: a review. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 35, n. 10, p. 2113–2131, 2020.
- [35] BITENCOURT, G. R. et al. On a single method for determining As and Hg in dietary supplements by CVG-MIP OES: optimization of the multimode sample introduction system. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 38, n. 11, p. 2342–2352, 2023.
- [36] PROCH, J.; NIEDZIELSKI, P. Recent applications of continuous flow chemical vapor and hydride generation (CVG, HG) coupled to plasma-based optical emission spectrometry (ICP OES, MIP OES). **Talanta**, v. 243, p. 123372, jun. 2022.
- [37] SCHMEISSER, E. et al. Volatile Analytes Formed from Arsenosugars: Determination by HPLC-HG-ICPMS and Implications for Arsenic Speciation Analyses. **Analytical Chemistry**, v. 76, n. 2, p. 418–423, 1 jan. 2004.
- [38] PLANER-FRIEDRICH, B.; WALLSCHLÄGER, D. A Critical Investigation of Hydride Generation-Based Arsenic Speciation in Sulfidic Waters. **Environmental Science & Technology**, v. 43, n. 13, p. 5007–5013, 1 jul. 2009.
- [39] JAWOREK, K.; CZAPLICKA, M. Organoarsenic compounds in water samples – the problem of hydride generation atomic absorption spectroscopic method. **DESALINATION AND WATER TREATMENT**, v. 261, p. 141–150, 2022.
- [40] WEI, S. et al. Effects of a redox-active diketone on the photochemical transformation of roxarsone: Mechanisms and environmental implications. **Chemosphere**, v. 308, p. 136326, dez. 2022.
- [41] ZHU, X.-D. et al. Kinetics, intermediates and acute toxicity of arsanilic acid photolysis. **Chemosphere**, v. 107, p. 274–281, jul. 2014.
- [42] CZAPLICKA, M. et al. Photo-oxidation of p-arsanilic acid in acidic solutions: Kinetics and the identification of by-products and reaction pathways. **Chemical Engineering Journal**, v. 243, p. 364–371, maio 2014.
- [43] ADAK, A. et al. UV irradiation and UV-H₂O₂ advanced oxidation of the roxarsone and nitarosone organoarsenicals. **Water Research**, v. 70, p. 74–85, mar. 2015.

- [44] CHENG, H. et al. Geochemical processes controlling fate and transport of arsenic in acid mine drainage (AMD) and natural systems. **Journal of Hazardous Materials**, v. 165, n. 1–3, p. 13–26, 15 jun. 2009.
- [45] DIXIT, S.; HERING, J. G. Comparison of Arsenic(V) and Arsenic(III) Sorption onto Iron Oxide Minerals: Implications for Arsenic Mobility. **Environmental Science & Technology**, v. 37, n. 18, p. 4182–4189, 1 set. 2003.
- [46] NGUYEN, K. T. et al. Adsorption and desorption behavior of arsenite and arsenate at river sediment-water interface. **Journal of Environmental Management**, v. 317, p. 115497, set. 2022.
- [47] VERGARA-GERÓNIMO, C. A. et al. Arsenic-protein interactions as a mechanism of arsenic toxicity. **Toxicology and Applied Pharmacology**, v. 431, p. 115738, nov. 2021.
- [48] VAHTER, M. Mechanisms of arsenic biotransformation. **Toxicology**, v. 181–182, p. 211–217, dez. 2002.
- [49] ROY, N. K.; MURPHY, A.; COSTA, M. Arsenic Methyltransferase and Methylation of Inorganic Arsenic. **Biomolecules**, v. 10, n. 9, p. 1351, 22 set. 2020.
- [50] MUKHERJEE, M. et al. Microbiota-dependent in vivo biotransformation, accumulation, and excretion of arsenic from arsenobetaine-rich diet. **Journal of Hazardous Materials**, v. 480, p. 136463, dez. 2024.
- [51] YE, Z. et al. Biodegradation of arsenobetaine to inorganic arsenic regulated by specific microorganisms and metabolites in mice. **Toxicology**, v. 475, p. 153238, jun. 2022.
- [52] FUKUDA, S.; TERASAWA, M.; SHIOMI, K. Phosphatidylarsenocholine, one of the major arsenolipids in marine organisms: Synthesis and metabolism in mice. [s.d.].
- [53] CONIGLIO, D. et al. Strategies for the analysis of arsenolipids in marine foods: A review. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 235, p. 115628, out. 2023.
- [54] LI, C. et al. Speciation analysis and toxicity evaluation of arsenolipids—an overview focusing on sea food. **Archives of Toxicology**, v. 98, n. 2, p. 409–424, fev. 2024.
- [55] LEFFERS, L. et al. In vitro toxicological characterization of two arsenosugars and their metabolites. **Molecular Nutrition & Food Research**, v. 57, n. 7, p. 1270–1282, jul. 2013.
- [56] HATA, A. et al. Metabolism of 3-[5'-deoxy-5'-(dimethylarsinoyl)- β -ribofuranosyloxy]-2-hydroxypropylene glycol in an artificial digestive system. **Heliyon**, v. 5, n. 7, p. e02079, jul. 2019.
- [57] IWUOZOR, K. O. et al. Aqueous phase adsorption of aromatic organoarsenic compounds: A review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 49, p. 103059, out. 2022.

- [58] OU, L.; GANNON, T. W.; POLIZZOTTO, M. L. Impact of soil organic carbon on monosodium methyl arsenate (MSMA) sorption and species transformation. **Chemosphere**, v. 186, p. 243–250, nov. 2017.
- [59] MAKRIS, K. C. et al. Fate of Arsenic in Swine Waste from Concentrated Animal Feeding Operations. **Journal of Environmental Quality**, v. 37, n. 4, p. 1626–1633, jul. 2008.
- [60] YAO, L. et al. Occurrence of Arsenic Impurities in Organoarsenics and Animal Feeds. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 61, n. 2, p. 320–324, 16 jan. 2013.
- [61] KELLEHER, B. P. et al. Advances in poultry litter disposal technology – a review. **Bioresource Technology**, v. 83, n. 1, p. 27–36, maio 2002.
- [62] BEAUSANG, C.; MCDONNELL, K.; MURPHY, F. Anaerobic digestion of poultry litter – A consequential life cycle assessment. **Science of The Total Environment**, v. 735, p. 139494, set. 2020.
- [63] GARBARINO, J. R. et al. Environmental Fate of Roxarsone in Poultry Litter. I. Degradation of Roxarsone during Composting. **Environmental Science & Technology**, v. 37, n. 8, p. 1509–1514, 1 abr. 2003.
- [64] LIANG, T. et al. Degradation of roxarsone in a silt loam soil and its toxicity assessment. **Chemosphere**, v. 112, p. 128–133, out. 2014.
- [65] TRAN, T. H. H. et al. Transient behavior of arsenic in vadose zone under alternating wet and dry conditions: A comparative soil column study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 422, p. 126957, jan. 2022.
- [66] HUANG, G. et al. Impact of temperature on the aging mechanisms of arsenic in soils: fractionation and bioaccessibility. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 5, p. 4594–4601, mar. 2016.
- [67] MÜLLER, V. et al. Increasing temperature and flooding enhance arsenic release and biotransformations in Swiss soils. **Science of The Total Environment**, v. 838, p. 156049, set. 2022.
- [68] CHEN, C. et al. Transformation of arsenic species by diverse endophytic bacteria of rice roots. **Environmental Pollution**, v. 309, p. 119825, set. 2022.
- [69] TONG, J. et al. Biotransformation of seafood arsenic by intestinal microbiota: A critical review on ecotoxicological and health risk implications. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 307, p. 119394, nov. 2025.
- [70] MOHINUZZAMAN, M. et al. Microbial responses under sunlight-dark conditions accelerate sequestration and transformation of soil biogenic, redox and non-redox components, including As and Hg. **Scientific Reports**, v. 15, n. 1, p. 36669, 21 out. 2025.
- [71] CAI, D. et al. Mobilization of arsenic from As-containing iron minerals under irrigation: Effects of exogenous substances, redox condition, and intermittent flow. **Journal of Hazardous Materials**, v. 440, p. 129736, out. 2022.

- [72] KHAN, I. et al. Occurrence, speciation, and controls on arsenic mobilization in the alluvial aquifer system of the Ghaghara basin, India. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 45, n. 11, p. 7933–7956, nov. 2023.
- [73] DOUSOVA, B. et al. Leaching effect on arsenic mobility in agricultural soils. **Journal of Hazardous Materials**, v. 307, p. 231–239, abr. 2016.
- [74] D'ANGELO, E. et al. Arsenic species in broiler (*Gallus gallus domesticus*) litter, soils, maize (*Zea mays* L.), and groundwater from litter-amended fields. **Science of The Total Environment**, v. 438, p. 286–292, nov. 2012.
- [75] DE SOUZA, A. C. M. et al. Arsenic Exposure and Effects in Humans: A Mini-Review in Brazil. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 76, n. 3, p. 357–365, abr. 2019.
- [76] TEIXEIRA, M. C. et al. Arsenic contamination assessment in Brazil – Past, present and future concerns: A historical and critical review. **Science of The Total Environment**, v. 730, p. 138217, ago. 2020.
- [77] REZENDE, P. S.; COSTA, L. M.; WINDMÖLLER, C. C. Arsenic Mobility in Sediments from Paracatu River Basin, MG, Brazil. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 68, n. 3, p. 588–602, abr. 2015.
- [78] QUINTELA, F. M. et al. High arsenic and low lead concentrations in fish and reptiles from Taim wetlands, a Ramsar site in southern Brazil. **Science of The Total Environment**, v. 660, p. 1004–1014, abr. 2019.
- [79] BRASIL. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA E PECUÁRIA. Da granja para o mundo. mar. 2024.
- [80] SEVAK, P.; PUSHKAR, B. Arsenic pollution cycle, toxicity and sustainable remediation technologies: A comprehensive review and bibliometric analysis. **Journal of Environmental Management**, v. 349, p. 119504, jan. 2024.
- [81] VISCIANO, P. Arsenic in Water and Food: Toxicity and Human Exposure. **Foods**, v. 14, n. 13, p. 2229, 24 jun. 2025.
- [82] DE VOOGT, P. (ED.). **Reviews of Environmental Contamination and Toxicology Volume 243**. Cham: Springer International Publishing, 2017. v. 243
- [83] FOSTER, S. A. et al. Arsenic Drinking Water Violations Decreased across the United States Following Revision of the Maximum Contaminant Level. **Environmental Science & Technology**, v. 53, n. 19, p. 11478–11485, 1 out. 2019.
- [84] UNIÃO EUROPEIA. DIRETIVA (UE) 2020/2184 DO PARLAMENTO EUROPEU E DO CONSELHO de 16 de dezembro de 2020. . 16 dez. 2020.
- [85] CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. RESOLUÇÃO No 357, DE 17 DE MARÇO DE 2005. . 17 mar. 2005.
- [86] CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. RESOLUÇÃO No- 430, DE 13 DE MAIO DE 2011. . 13 maio 2011.

- [87] AMIRI, S.; VATANPOUR, V.; HE, T. Optimization of Coagulation-Flocculation Process in Efficient Arsenic Removal from Highly Contaminated Groundwater by Response Surface Methodology. **Molecules**, v. 27, n. 22, p. 7953, 17 nov. 2022.
- [88] AHMAD, A. et al. Mobility and redox transformation of arsenic during treatment of artificially recharged groundwater for drinking water production. **Water Research**, v. 178, p. 115826, jul. 2020.
- [89] CAÑAS KURZ, E. E. et al. Small-scale membrane-based arsenic removal for decentralized applications—Developing a conceptual approach for future utilization. **Water Research**, v. 196, p. 116978, maio 2021.
- [90] MAITY, J. P. et al. Advanced application of nano-technological and biological processes as well as mitigation options for arsenic removal. **Journal of Hazardous Materials**, v. 405, p. 123885, mar. 2021.
- [91] KHALIDI-IDRISSI, A. et al. Recent advances in the biological treatment of wastewater rich in emerging pollutants produced by pharmaceutical industrial discharges. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 20, n. 10, p. 11719–11740, out. 2023.
- [92] GRANDCLÉMENT, C. et al. From the conventional biological wastewater treatment to hybrid processes, the evaluation of organic micropollutant removal: A review. **Water Research**, v. 111, p. 297–317, mar. 2017.
- [93] MOHAMMADI, S. A. et al. Biological oxidation methods for the removal of organic and inorganic contaminants from wastewater: A comprehensive review. **Science of The Total Environment**, v. 843, p. 157026, out. 2022.
- [94] SARAVANAN, A. et al. Effective water/wastewater treatment methodologies for toxic pollutants removal: Processes and applications towards sustainable development. **Chemosphere**, v. 280, p. 130595, out. 2021.
- [95] FEI, Y.; HU, Y. H. Recent progress in removal of heavy metals from wastewater: A comprehensive review. **Chemosphere**, v. 335, p. 139077, set. 2023.
- [96] AHAMMAD, N. A. et al. A mini review of recent progress in the removal of emerging contaminants from pharmaceutical waste using various adsorbents. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 30, n. 60, p. 124459–124473, 22 mar. 2022.
- [97] SOLCOVA, O.; DLASKOVA, M.; KASTANEK, F. Innovative Sorbents for the Removal of Micropollutants from Water. **Molecules**, v. 30, n. 7, p. 1444, 24 mar. 2025.
- [98] AKHTAR, M. S.; ALI, S.; ZAMAN, W. Innovative Adsorbents for Pollutant Removal: Exploring the Latest Research and Applications. **Molecules**, v. 29, n. 18, p. 4317, 11 set. 2024.
- [99] DARABDHARA, J.; AHMARUZZAMAN, MD. Recent developments in MOF and MOF based composite as potential adsorbents for removal of aqueous environmental contaminants. **Chemosphere**, v. 304, p. 135261, out. 2022.

- [100] NATARAJAN, R. et al. Understanding the factors affecting adsorption of pharmaceuticals on different adsorbents – A critical literature update. **Chemosphere**, v. 287, p. 131958, jan. 2022.
- [101] LIU, B. et al. A review of functional sorbents for adsorptive removal of arsenic ions in aqueous systems. **Journal of Hazardous Materials**, v. 388, p. 121815, abr. 2020.
- [102] MALHOTRA, M. et al. Fe-based MOFs as promising adsorbents and photocatalysts for re-use water contained arsenic: Strategies and challenges. **Chemosphere**, v. 357, p. 141786, jun. 2024.
- [103] PENKE, Y. K.; KAR, K. K. A review on multi-synergistic transition metal oxide systems towards arsenic treatment: Near molecular analysis of surface-complexation (synchrotron studies/modeling tools). **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 314, p. 102859, abr. 2023.
- [104] LI, Z. et al. Adsorption behavior of arsenicals on MIL-101(Fe): The role of arsenic chemical structures. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 554, p. 692–704, out. 2019.
- [105] AZRI, A. et al. Iron-Based Metal–Organic Frameworks for the Removal of Different Organic and Inorganic Arsenic Species from Water: Kinetic and Adsorption Studies. **Molecules**, v. 30, n. 21, p. 4198, 27 out. 2025.
- [106] PERVEZ, M. N. et al. Tuning the structure of cerium-based metal-organic frameworks for efficient removal of arsenic species: The role of organic ligands. **Chemosphere**, v. 303, p. 134934, set. 2022.
- [107] GAO, M. et al. Adsorption behavior and mechanism of p-arsanilic acid on a Fe-based metal–organic framework. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 629, p. 616–627, jan. 2023.
- [108] BATTEN, S. R. et al. Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013). **Pure and Applied Chemistry**, v. 85, n. 8, p. 1715–1724, 31 jul. 2013.
- [109] RAPTOPOULOU, C. P. Metal-Organic Frameworks: Synthetic Methods and Potential Applications. **Materials**, v. 14, n. 2, p. 310, 9 jan. 2021.
- [110] FURUKAWA, H. et al. The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks. **Science**, v. 341, n. 6149, p. 1230444, 30 ago. 2013.
- [111] MEEK, S. T.; GREATHOUSE, J. A.; ALLENDORF, M. D. Metal-Organic Frameworks: A Rapidly Growing Class of Versatile Nanoporous Materials. **Advanced Materials**, v. 23, n. 2, p. 249–267, 11 jan. 2011.
- [112] YAGHI, O. M.; LI, H. Hydrothermal Synthesis of a Metal-Organic Framework Containing Large Rectangular Channels. **Journal of the American Chemical Society**, v. 117, n. 41, p. 10401–10402, out. 1995.
- [113] KALMUTZKI, M. J.; HANIKEL, N.; YAGHI, O. M. Secondary building units as the turning point in the development of the reticular chemistry of MOFs. **Science Advances**, v. 4, n. 10, p. eaat9180, 5 out. 2018.

- [114] TRANCHEMONTAGNE, D. J. et al. Secondary building units, nets and bonding in the chemistry of metal–organic frameworks. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 5, p. 1257, 2009.
- [115] CAVKA, J. H. et al. A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal Organic Frameworks with Exceptional Stability. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 42, p. 13850–13851, 22 out. 2008.
- [116] KATZ, M. J. et al. A facile synthesis of UiO-66, UiO-67 and their derivatives. **Chemical Communications**, v. 49, n. 82, p. 9449, 2013.
- [117] YUSUF, V. F.; MALEK, N. I.; KAILASA, S. K. Review on Metal–Organic Framework Classification, Synthetic Approaches, and Influencing Factors: Applications in Energy, Drug Delivery, and Wastewater Treatment. **ACS Omega**, v. 7, n. 49, p. 44507–44531, 13 dez. 2022.
- [118] XING, Q. et al. Fabrication Methods of Continuous Pure Metal–Organic Framework Membranes and Films: A Review. **Molecules**, v. 29, n. 16, p. 3885, 16 ago. 2024.
- [119] ZEGGAI, F. Z. et al. Investigation of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Synthesis, Properties, and Applications - An In-Depth Review. **Chemical Physics Impact**, v. 10, p. 100864, jun. 2025.
- [120] HOU, X. et al. Strategies for induced defects in metal–organic frameworks for enhancing adsorption and catalytic performance. **Dalton Transactions**, v. 51, n. 21, p. 8133–8159, 2022.
- [121] PORTILLO-VÉLEZ, N. S. et al. Benefits and complexity of defects in metal-organic frameworks. **Communications Materials**, v. 5, n. 1, p. 247, 8 nov. 2024.
- [122] QIU, X.; WANG, R. From construction strategies to applications: Multifunctional defective metal-organic frameworks. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 526, p. 216356, mar. 2025.
- [123] CAO, Y. et al. Defect Engineering in Metal–Organic Frameworks as Futuristic Options for Purification of Pollutants in an Aqueous Environment. **Frontiers in Chemistry**, v. 9, p. 673738, 16 ago. 2021.
- [124] FANG, Z. et al. Defect-Engineered Metal–Organic Frameworks. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 54, n. 25, p. 7234–7254, 15 jun. 2015.
- [125] LI, D. et al. Advances and Applications of Metal-Organic Frameworks (MOFs) in Emerging Technologies: A Comprehensive Review. **Global Challenges**, v. 8, n. 2, p. 2300244, fev. 2024.
- [126] CASTELVECCHI, D.; NADDAF, M. Chemistry Nobel for scientists who developed massively porous ‘super sponge’ materials. **Nature**, v. 646, n. 8085, p. 522–523, 16 out. 2025.
- [127] LIN, Z.-J. et al. Effective and selective adsorption of organoarsenic acids from water over a Zr-based metal-organic framework. **Chemical Engineering Journal**, v. 378, p. 122196, dez. 2019.

- [128] XU, Y. et al. **Efficient removal of low-concentration organoarsenic by Zr-based metal-organic frameworks: cooperation of defects and hydrogen bonds.** **ENVIRONMENTAL SCIENCE-NANOTHOMAS GRAHAM HOUSE, SCIENCE PARK, MILTON RD, CAMBRIDGE CB4 0WF, CAMBS, ENGLANDROYAL SOC CHEMISTRY, , 1 dez. 2019.**
- [129] JUNG, B. K. et al. Adsorptive removal of p-arsanilic acid from water using mesoporous zeolitic imidazolate framework-8. **Chemical Engineering Journal**, v. 267, p. 9–15, maio 2015.
- [130] LI, B. et al. Defect creation in metal-organic frameworks for rapid and controllable decontamination of roxarsone from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 302, p. 57–64, jan. 2016.
- [131] HAJEK, J. et al. On the intrinsic dynamic nature of the rigid UiO-66 metal–organic framework. **Chemical Science**, v. 9, n. 10, p. 2723–2732, 2018.
- [132] ATHAR, M. et al. Thermal degradation of defective high-surface-area UiO-66 in different gaseous environments. **RSC Advances**, v. 11, n. 61, p. 38849–38855, 2021.
- [133] LEE, Y.-J.; CHANG, Y.-J.; HSU, J.-P. Amorphous mesoporous matrix from metal-organic framework UiO-66 template with strong nucleophile substitution. **Chemosphere**, v. 268, p. 129155, abr. 2021.
- [134] WU, H. et al. Unusual and Highly Tunable Missing-Linker Defects in Zirconium Metal–Organic Framework UiO-66 and Their Important Effects on Gas Adsorption. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, n. 28, p. 10525–10532, 17 jul. 2013.
- [135] BUNACIU, A. A.; UDRIȘTIOIU, E. G.; ABOUL-ENEIN, H. Y. X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 45, n. 4, p. 289–299, 2 out. 2015.
- [136] **Access Structures**. , [s.d.]. Disponível em: <<https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/>>
- [137] **Crystallography Open Database**. , [s.d.]. Disponível em: <<https://www.crystallography.net/cod/>>
- [138] KOGA, D. et al. Applications of Scanning Electron Microscopy Using Secondary and Backscattered Electron Signals in Neural Structure. **Frontiers in Neuroanatomy**, v. 15, p. 759804, 2 dez. 2021.
- [139] HASSAN, P. A.; RANA, S.; VERMA, G. Making Sense of Brownian Motion: Colloid Characterization by Dynamic Light Scattering. **Langmuir**, v. 31, n. 1, p. 3–12, 13 jan. 2015.
- [140] BHATTACHARJEE, S. DLS and zeta potential – What they are and what they are not? **Journal of Controlled Release**, v. 235, p. 337–351, ago. 2016.

- [141] WALTON, K. S.; SNURR, R. Q. Applicability of the BET Method for Determining Surface Areas of Microporous Metal–Organic Frameworks. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, n. 27, p. 8552–8556, 1 jul. 2007.
- [142] DONOHUE, M. D.; ARANOVICH, G. L. Classification of Gibbs adsorption isotherms. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 76–77, p. 137–152, jul. 1998.
- [143] PERKINELMER. **Thermogravimetric Analysis (TGA)**. Waltham USA: [s.n.].
- [144] **Standard Test Methods for Arsenic in Water**. ASTM International, , 2015. Disponível em: <<http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?D2972-15>>. Acesso em: 17 jan. 2025
- [145] ANAWAR, H. M. Arsenic speciation in environmental samples by hydride generation and electrothermal atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 88, p. 30–42, jan. 2012.
- [146] POPP, M.; HANN, S.; KOELLENSPERGER, G. Environmental application of elemental speciation analysis based on liquid or gas chromatography hyphenated to inductively coupled plasma mass spectrometry—A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 668, n. 2, p. 114–129, jun. 2010.
- [147] KOMOROWICZ, I.; BARAŁKIEWICZ, D. Arsenic and its speciation in water samples by high performance liquid chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry—Last decade review. **Talanta**, v. 84, n. 2, p. 247–261, abr. 2011.
- [148] SENGUPTA, M. K.; DASGUPTA, P. K. An Automated Hydride Generation Interface to ICPMS for Measuring Total Arsenic in Environmental Samples. **Analytical Chemistry**, v. 81, n. 23, p. 9737–9743, 1 dez. 2009.
- [149] BELKOUTEB, N. et al. Quantification of 68 elements in river water monitoring samples in single-run measurements. **Chemosphere**, v. 320, p. 138053, abr. 2023.
- [150] BÄUCHLE, M. et al. Quantification of 71 detected elements from Li to U for aqueous samples by simultaneous-inductively coupled plasma-mass spectrometry. **RSC Advances**, v. 8, n. 65, p. 37008–37020, 2018.
- [151] BULSKA, E.; WAGNER, B. Quantitative aspects of inductively coupled plasma mass spectrometry. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 374, n. 2079, p. 20150369, 28 out. 2016.
- [152] ALAVI, S.; KHAYAMIAN, T.; MOSTAGHIMI, J. Conical Torch: The Next-Generation Inductively Coupled Plasma Source for Spectrochemical Analysis. **Analytical Chemistry**, v. 90, n. 5, p. 3036–3044, 6 mar. 2018.
- [153] BALCAEN, L. et al. Inductively coupled plasma – Tandem mass spectrometry (ICP-MS/MS): A powerful and universal tool for the interference-free determination of (ultra)trace elements – A tutorial review. **Analytica Chimica Acta**, v. 894, p. 7–19, set. 2015.
- [154] AMARAL, C. D. B. et al. A novel strategy to determine As, Cr, Hg and V in drinking water by ICP-MS/MS. **Analytical Methods**, v. 7, n. 3, p. 1215–1220, 2015.

- [155] JANKOWSKI, K. J.; RESZKE, E. **Microwave Induced Plasma Analytical Spectrometry**. [s.l.] The Royal Society of Chemistry, 2011.
- [156] YANG, W. et al. Microwave plasma torch analytical atomic spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 66, n. 1–3, p. 147–170, nov. 2000.
- [157] WILLIAMS, C. B. et al. Recent developments in microwave-induced plasma optical emission spectrometry and applications of a commercial Hammer-cavity instrument. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 116, p. 151–157, jul. 2019.
- [158] MAKONNEN, Y. et al. Towards the reduction of matrix effects in inductively coupled plasma optical emission spectrometry: an argon–nitrogen–hydrogen mixed-gas plasma for the analysis of geological and environmental samples. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 32, n. 9, p. 1688–1696, 2017.
- [159] POHL, P.; JAMROZ, P. Recent achievements in chemical hydride generation inductively coupled and microwave induced plasmas with optical emission spectrometry detection. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 26, n. 7, p. 1317, 2011.
- [160] WELNA, M.; SZYMCZYCHA-MADEJA, A.; POHL, P. Critical evaluation of strategies for single and simultaneous determinations of As, Bi, Sb and Se by hydride generation inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Talanta**, v. 167, p. 217–226, maio 2017.
- [161] D’ULIVO, A. et al. Mechanism of Generation of Volatile Hydrides of Trace Elements by Aqueous Tetrahydroborate(III). Mass Spectrometric Studies on Reaction Products and Intermediates. **Analytical Chemistry**, v. 79, n. 7, p. 3008–3015, 1 abr. 2007.
- [162] ZHANG, Y.; ADELOJU, S. Flow injection–hydride generation atomic absorption spectrometric determination of selenium, arsenic and bismuth. **Talanta**, v. 76, n. 4, p. 724–730, 15 ago. 2008.
- [163] ROBBINS, W. B.; CARUSO, J. A. Development of hydride generation methods for atomic spectroscopic analysis. **Analytical Chemistry**, v. 51, n. 8, p. 889A–898A, 1 jul. 1979.
- [164] QIU, D. R. et al. Continuous hydride generation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry for tin: optimization of working parameters and an approach to clarifying the mechanism of stannane generation. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 45, n. 4–5, p. 439–451, jan. 1990.
- [165] D’ULIVO, A. et al. Mechanisms of chemical generation of volatile hydrides for trace element determination (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 83, n. 6, p. 1283–1340, 16 mar. 2011.
- [166] D’ULIVO, A. The contribution of chemical vapor generation coupled with atomic or mass spectrometry to the comprehension of the chemistry of aqueous boranes. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 34, n. 5, p. 823–847, 2019.

- [167] REGMI, R.; MILNE, B. F.; FELDMANN, J. Hydride generation activity of arsenosugars and thioarsenicals. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 388, n. 4, p. 775–782, jun. 2007.
- [168] SCHRAMEL, P.; HASSE, S. Destruction of organic materials by pressurized microwave digestion. **Fresenius' Journal of Analytical Chemistry**, v. 346, n. 6–9, p. 794–799, 1993.
- [169] CAVAMONTESINOS, P. et al. Non-chromatographic speciation of toxic arsenic in fish. **Talanta**, v. 66, n. 4, p. 895–901, 15 maio 2005.
- [170] CASTRO, E.; LAVILLA, I.; BENDICHO, C. Photolytic oxidation of As species for determination of total As (including the 'hidden' As fraction) in coastal seawater by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry. **Talanta**, v. 71, n. 1, p. 51–55, 15 jan. 2007.
- [171] CZAPLICKA, M.; JAWOREK, K.; BAŁ, M. Study of photodegradation and photooxidation of p-arsanilic acid in water solutions at pH = 7: kinetics and by-products. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 21, p. 16927–16935, nov. 2015.
- [172] XU, J. et al. Kinetics and mechanisms of pH-dependent direct photolysis of p-arsanilic acid under UV-C light. **Chemical Engineering Journal**, v. 336, p. 334–341, mar. 2018.
- [173] TYUTEREVA, Y. E. et al. New insights into mechanism of direct UV photolysis of p-arsanilic acid. **Chemosphere**, v. 220, p. 574–581, abr. 2019.
- [174] SANTIAGO-PORTILLO, A. et al. Generating and optimizing the catalytic activity in UiO-66 for aerobic oxidation of alkenes by post-synthetic exchange Ti atoms combined with ligand substitution. **Journal of Catalysis**, v. 365, p. 450–463, set. 2018.
- [175] XIE, W.; YANG, X.; HU, P. Cs_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀ Encapsulated in Metal–Organic Framework UiO-66 as Heterogeneous Catalysts for Acidolysis of Soybean Oil. **Catalysis Letters**, v. 147, n. 11, p. 2772–2782, nov. 2017.
- [176] VAHDATKHORAM, F.; GHOREYSHI, A. A.; CHAICHI, M. J. Development of a New UiO-66 Metal–Organic Framework with Two-Dimensional Nanosheet Structure Under Optimized Conditions for Enhanced Removal of Heavy Metals from Water. **Arabian Journal for Science and Engineering**, v. 50, n. 13, p. 10001–10021, jul. 2025.
- [177] SHEARER, G. C. et al. Defect Engineering: Tuning the Porosity and Composition of the Metal–Organic Framework UiO-66 via Modulated Synthesis. **Chemistry of Materials**, v. 28, n. 11, p. 3749–3761, 14 jun. 2016.
- [178] GIBBONS, B. et al. Defect Level and Particle Size Effects on the Hydrolysis of a Chemical Warfare Agent Simulant by UiO-66. **Inorganic Chemistry**, v. 60, n. 21, p. 16378–16387, 1 nov. 2021.
- [179] SANNES, D. K. et al. Quantification of Linker Defects in UiO-Type Metal–Organic Frameworks. **Chemistry of Materials**, v. 35, n. 10, p. 3793–3800, 23 maio 2023.

- [180] AHMADIJOKANI, F. et al. UiO-66 metal–organic frameworks in water treatment: A critical review. **Progress in Materials Science**, v. 125, p. 100904, abr. 2022.
- [181] WANG, L.; CHENG, H. Birnessite (δ -MnO₂) Mediated Degradation of Organoarsenic Feed Additive *p*-Arsanilic Acid. **Environmental Science & Technology**, v. 49, n. 6, p. 3473–3481, 17 mar. 2015.
- [182] BUZEK, D. et al. **Metal-organic frameworks vs. buffers: case study of UiO-66 stability.** **INORGANIC CHEMISTRY FRONTIERS** THOMAS GRAHAM HOUSE, SCIENCE PARK, MILTON RD, CAMBRIDGE CB4 0WF, CAMBS, ENGLAND ROYAL SOC CHEMISTRY, , 7 fev. 2021.
- [183] KIM, J. Y. et al. Stability of Zr-Based UiO-66 Metal–Organic Frameworks in Basic Solutions. **Nanomaterials**, v. 14, n. 1, p. 110, 2 jan. 2024.
- [184] BUTOVA, V. V. et al. In Situ FTIR Spectroscopy for Scanning Accessible Active Sites in Defect-Engineered UiO-66. **Nanomaterials**, v. 13, n. 10, p. 1675, 18 maio 2023.
- [185] ZHUANG, S.; WANG, J. Adsorptive removal of pharmaceutical pollutants by defective metal organic framework UiO-66: Insight into the contribution of defects. **Chemosphere**, v. 281, p. 130997, out. 2021.
- [186] WANG, C. et al. Superior removal of arsenic from water with zirconium metal-organic framework UiO-66. **Scientific Reports**, v. 5, n. 1, p. 16613, 12 nov. 2015.
- [187] TIAN, C. et al. Enhanced Adsorption of *p*-Arsanilic Acid from Water by Amine-Modified UiO-67 as Examined Using Extended X-ray Absorption Fine Structure, X-ray Photoelectron Spectroscopy, and Density Functional Theory Calculations. **Environmental Science & Technology**, v. 52, n. 6, p. 3466–3475, 20 mar. 2018.
- [188] WANG, J.; GUO, X. Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. **Journal of Hazardous Materials**, v. 390, p. 122156, maio 2020.
- [189] LIU, Y.; SHEN, L. From Langmuir Kinetics to First- and Second-Order Rate Equations for Adsorption. **Langmuir**, v. 24, n. 20, p. 11625–11630, 21 out. 2008.
- [190] BAKALIS, E.; ZERBETTO, F. Adsorption Kinetics: Classical, Fractal, or Fractional? **Langmuir**, v. 41, n. 30, p. 19834–19844, 5 ago. 2025.
- [191] TAWFIK, A. M.; ELTABEY, R. M. Fractional Kinetic Strategy toward the Adsorption of Organic Dyes: Finding a Way Out of the Dilemma Relating to Pseudo-First- and Pseudo-Second-Order Rate Laws. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 128, n. 6, p. 1063–1073, 15 fev. 2024.
- [192] SHIRZAD, K.; VINEY, C. A critical review on applications of the Avrami equation beyond materials science. **Journal of the Royal Society Interface**, v. 20, n. 203, p. 20230242, 1 jun. 2023.
- [193] GU, Y. et al. Size Modulation of Zirconium-Based Metal Organic Frameworks for Highly Efficient Phosphate Remediation. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 9, n. 37, p. 32151–32160, 20 set. 2017.

- [194] DENG, Y. et al. Competitive adsorption of arsenic, phosphate and humic substances onto goethite combined with the NOM-CD model quantification. **Science of The Total Environment**, v. 988, p. 179855, ago. 2025.
- [195] LIN, S. et al. The Effect of Oxalic Acid and Citric Acid on the Modification of Wollastonite Surface. **Materials**, v. 16, n. 24, p. 7704, 18 dez. 2023.
- [196] RAZAVI, S. A. A.; HABIBZADEH, E.; MORSALI, A. High Capacity Arsenate Removal from Real Samples Using Dihydropyridazine Decorated Zirconium-Based Metal–Organic Frameworks. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 16, n. 10, p. 12573–12585, 13 mar. 2024.
- [197] MATUSIEWICZ, H. Chemical Vapor Generation with Slurry Sampling: A Review of Atomic Absorption Applications. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 38, n. 3, p. 263–294, 9 jan. 2003.
- [198] KMETOV, V. et al. MSIS-MP-AES determination of As and Sb in complex matrices by magnetic nanoparticles-assisted hydride generation. **Analytical Methods**, v. 13, n. 9, p. 1172–1180, 2021.
- [199] GRÜTER, U. M. et al. Derivatization of organometal(loid) species by sodium borohydride. **Journal of Chromatography A**, v. 938, n. 1–2, p. 225–236, dez. 2001.
- [200] SHRAIM, A. Speciation of arsenic by hydride generation–atomic absorption spectrometry (HG–AAS) in hydrochloric acid reaction medium. **Talanta**, v. 50, n. 5, p. 1109–1127, dez. 1999.
- [201] ROJAS, I. et al. Investigation of the direct hydride generation nebulizer for the determination of arsenic, antimony and selenium in inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 376, n. 1, p. 110–117, maio 2003.
- [202] POHL, P. Hydride generation – recent advances in atomic emission spectrometry. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 23, n. 2, p. 87–101, fev. 2004.
- [203] CARRERO, P. et al. Determination of various arsenic species by flow injection hydride generation atomic absorption spectrometry: investigation of the effects of the acid concentration of different reaction media on the generation of arsines. **Analytica Chimica Acta**, v. 438, n. 1–2, p. 195–204, jul. 2001.
- [204] TANABE, C. K. et al. Total arsenic analysis in Californian wines with hydride generation – microwave plasma – atomic emission spectroscopy (HG-MP-AES). **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 31, n. 6, p. 1223–1227, 2016.
- [205] POHL, P. et al. Optical emission spectrometric determination of arsenic and antimony by continuous flow chemical hydride generation and a miniaturized microwave microstrip argon plasma operated inside a capillary channel in a sapphire wafer. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 62, n. 5, p. 444–453, maio 2007.
- [206] MIKHEEV, I. V. et al. Application of Microwave Plasma Atomic Emission Spectrometry and Hydride Generation for Determination of Arsenic and Selenium in Mineral Water. **Inorganic Materials**, v. 53, n. 14, p. 1422–1426, dez. 2017.

- [207] WELNA, M.; POHL, P. Potential of the hydride generation technique coupled to inductively coupled plasma optical emission spectrometry for non-chromatographic As speciation. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 32, n. 9, p. 1766–1779, 2017.
- [208] SAMANTA, G.; CLIFFORD, D. A. Influence of sulfide (S²⁻) on preservation and speciation of inorganic arsenic in drinking water. **Chemosphere**, v. 65, n. 5, p. 847–853, out. 2006.
- [209] PITZALIS, E. et al. Chemical Vapor Generation of Arsane in the Presence of L - Cysteine. Mechanistic Studies and Their Analytical Feedback. **Analytical Chemistry**, v. 79, n. 16, p. 6324–6333, 1 ago. 2007.

APÊNDICE

Tabela I. Parâmetros operacionais otimizados e figuras de mérito analítica para determinação elementar por MIP OES.

Elemento	Linha espectral, nm	Fluxo de nebulizador (L min⁻¹)	Posição de visualização	Tempo de leitura (s)	Faixa linear de trabalho, µg L⁻¹	Coefficiente de determinação, R²
Al	394,401 (I)	0,95	10	10	10 – 2.500	0.9999
Ba	455,403 (I)	0,75	0	5	1 – 250	0.9999
Ca	393,366 (I)	0,65	-10	5	250 – 5.000	0.9999
Cd	228,802 (I)	0,55	40	5	10 – 250	0.9999
Cr	425,433 (I)	0,30	-10	10	5 – 250	0.9999
Cu	324,754 (I)	0,90	-20	10	5 – 250	0.9999
Fe	371,993 (I)	0,65	0	5	10 – 5.000	0.9999
K	766,491 (I)	0,90	10	3	250 – 5.000	0.9999
Mg	279,553 (I)	0,55	-10	3	250 – 5.000	0.9999
Mn	403,076 (I)	0,85	-10	5	1 – 250	0.9999
Na	588,995 (I)	0,90	10	5	250 – 5.000	0.9998
Ni	352,454 (I)	0,30	20	5	10 – 250	0.9999
Sr	407,771 (I)	0,60	-10	5	1 – 250	0.9997
Zn	213,857 (I)	0,55	-80	3	25 – 1.000	0.9999

Tabela II. Resultado da análise multielementar para as amostras de água bruta e tratada provenientes das diferentes ETAs.

Elementos (mg L ⁻¹)	Amostras					
	Menino Deus (MD)		Moinhos de Vento (MV)		São José (SJ)	
	Bruta	Tratada	Bruta	Tratada	Bruta	Tratada
Al	4,683 ± 0,633	0,075 ± 0,013	3,822 ± 0,227	0,126 ± 0,007	3,410 ± 0,133	0,083 ± 0,003
Ba	0,053 ± 0,004	0,039 ± 0,006	0,042 ± 0,002	0,041 ± 0,002	0,047 ± 0,002	0,036 ± 0,002
Ca	7,744 ± 0,681	8,778 ± 0,560	7,055 ± 0,299	8,293 ± 1,093	7,009 ± 0,418	7,602 ± 0,252
Cd	< 0,010*	< 0,010*	< 0,010*	< 0,010*	< 0,010*	< 0,010*
Cr	< 0,005*	< 0,005*	< 0,005*	< 0,005*	< 0,005*	< 0,005*
Cu	< 0,005*	< 0,005*	< 0,005*	< 0,005*	< 0,005*	< 0,005*
Fe	3,475 ± 0,510	0,032 ± 0,004	3,057 ± 0,070	0,022 ± 0,001	2,947 ± 0,396	0,016 ± 0,009
K	3,370 ± 0,065	3,230 ± 0,302	3,042 ± 0,288	3,225 ± 0,298	3,171 ± 0,042	3,144 ± 0,160
Mg	3,018 ± 0,357	2,860 ± 0,465	2,781 ± 0,197	2,903 ± 0,260	2,732 ± 0,272	2,579 ± 0,096
Mn	0,088 ± 0,001	0,073 ± 0,019	0,063 ± 0,006	0,063 ± 0,002	0,043 ± 0,002	0,017 ± 0,004
Na	5,897 ± 0,195	7,037 ± 0,528	7,187 ± 0,272	8,282 ± 1,174	5,332 ± 0,030	8,964 ± 0,573
Ni	< 0,010*	< 0,010*	< 0,010*	< 0,010*	< 0,010*	< 0,010*
Sr	0,043 ± 0,006	0,045 ± 0,006	0,039 ± 0,005	0,040 ± 0,006	0,037 ± 0,004	0,038 ± 0,004
Zn	< 0,050*	< 0,050*	< 0,050*	< 0,050*	< 0,050*	< 0,050*

* valores abaixo do primeiro ponto da curva de calibração

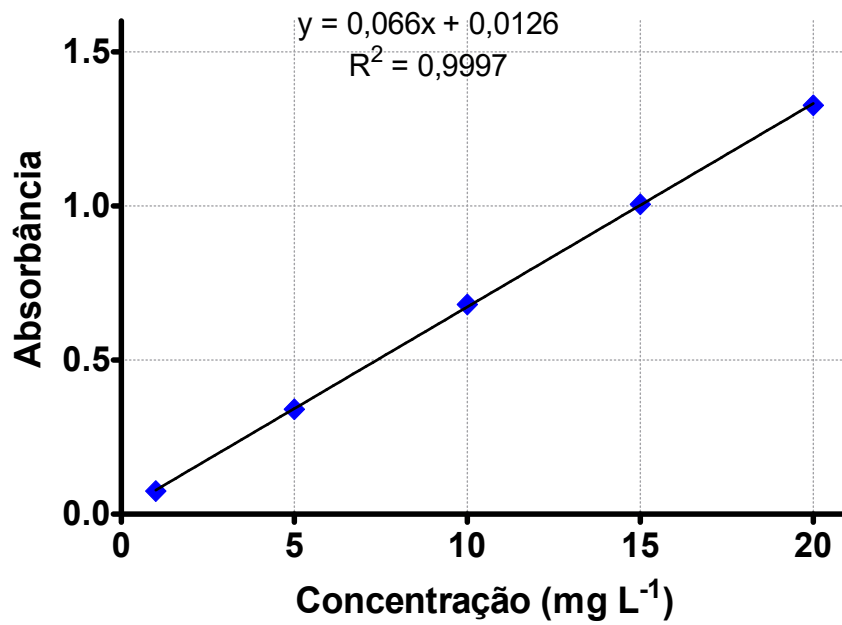


Figura I. Curva de calibração do *p*-ASA por UV-Vis.

ANEXO

Tabela III. Tabela de padrão de potabilidade para substâncias químicas inorgânica.¹³

TABELA DE PADRÃO DE POTABILIDADE PARA SUBSTÂNCIAS QUÍMICAS INORGÂNICAS QUE REPRESENTAM RISCO À SAÚDE			
Parâmetro	CAS(1)	Unidade	VMP(2)
Antimônio	7440-36-0	mg/L	0,006
Arsênio	7440-38-2	mg/L	0,01
Bário	7440-39-3	mg/L	0,7
Cádmio	7440-43-9	mg/L	0,003
Chumbo	7439-92-1	mg/L	0,01
Cobre	7440-50-8	mg/L	2
Cromo	7440-47-3	mg/L	0,05
Fluoreto	7782-41-4	mg/L	1,5
Mercúrio Total	7439-97-6	mg/L	0,001
Níquel	7440-02-0	mg/L	0,07
Nitrato (como N)(3)	14797-55-8	mg/L	10
Nitrito (como N)(3)	14797-65-0	mg/L	1
Selênio	7782-49-2	mg/L	0,04
Urânio	7440-61-1	mg/L	0,03