

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA**

MARCOS HENRIQUE PEREIRA WONDRACEK

**ESPECIAÇÃO REDOX DE ARSÊNIO EM AMOSTRAS AMBIENTAIS: estudos
envolvendo a detecção por espectrometria de absorção atômica acoplado a
geração de hidretos HG-AAS**

Dourados/MS

2011

MARCOS HENRIQUE PEREIRA WONDRACEK

Orientador: Prof. Dr. Gian Paulo Giovanni Freschi

Co-Orientador: Prof. Dr. Nelson Luis de Campos Domingues

ESPECIAÇÃO REDOX DE ARSÊNIO EM AMOSTRAS AMBIENTAIS: estudos envolvendo a detecção por espectrometria de absorção atômica acoplado a geração de hidretos HG-AAS

Dissertação de mestrado submetida ao programa de pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, como um dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia na área de concentração ciência ambiental.

**Dourados/MS
2011**

Dedico este trabalho de mestrado a meus pais, minha mãe que sempre me incentivou nos estudos e o meu pai. A minha amada esposa, Adriana, que sempre ficou do meu lado. E a todas as pessoas que amo, familiares e amigos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus que me abençoou grandemente e me deu forças para continuar quando estava cansado e desanimado.

Ao meu pai e minha mãe pelo amor, carinho e dedicação e que nunca pouparam esforços para me oferecer uma educação de qualidade me possibilitando chegar até aqui. Aos meus irmãos Rodrigo e Victor e todos meus familiares.

A Adriana pelo amor, carinho, dedicação e paciência durante esses anos de trabalho, pois não pude lhe oferecer a atenção que ela merece. Obrigado amor, por tudo. Te amo de mais!

Agradeço aos meus filhos, que ainda não tenho, mais que de uma forma de outra me incentivaram a concluir esse trabalho.

Ao professor Gian pela orientação, a amizade, ao apoio e principalmente, nos ensinamentos. Pela paciência, dedicação e parceria durante a execução deste projeto e como exemplo profissional

A professora Nilva pela dedicação como banca examinadora.

Ao professor Heberth que não poupou esforços em me auxiliar no desenvolvimento deste trabalho quando não conseguia entrar em contato com meu orientador e pela dedicação como banca examinadora.

Ao professor Nelson que me co-orientou ao professor Andrelson que juntos me incentivaram e auxiliaram, várias vezes, na elaboração deste trabalho com sugestões preciosas e por me cederem tempo, materiais e equipamentos.

A UFGD, a direção da FACET e ao curso de química pela infra-estrutura e equipamentos e por consentiram para que pudesse realizar todas as atividades desse curso.

Aos laboratórios LECA e LMH que possibilitaram a execução deste trabalho.

Aos meus colegas acadêmicos do curso e amigos pelo auxílio, companheirismo, incentivo ou pela amizade pura e simplesmente Suellen, Valdinei, Fabi, Felipe, Klerisson, Priscila, Carol, Manoel, Willian, Ernane, Tiago, João, Dany, Josi e tantos outros. Aos meus colegas de trabalho, Ana e Wesley, que me ajudaram quando precisei.

Ao Fundect e CNPq pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

| | |
|--|------|
| LISTA DE TABELAS | vii |
| LISTA DE FIGURAS | viii |
| LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS..... | ix |
| RESUMO..... | xi |
| 1 INTRODUÇÃO | 1 |
| 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 3 |
| 2.1 Arsênio | 3 |
| 2.1.1 Fontes de Arsênio | 3 |
| 2.1.2 Toxicidade do Arsênio..... | 5 |
| 2.2 Especificação de Arsênio | 6 |
| 2.2.1 Tratamento da amostra..... | 9 |
| 2.2.2 Técnica de Espectrometria de Absorção Atômica..... | 10 |
| 2.2.3 Técnica de geração de hidreto..... | 10 |
| 2.3 Justificativa | 12 |
| 3 OBJETIVOS | 13 |
| 4 MATERIAIS E MÉTODOS..... | 14 |
| 4.1 Instrumentação | 14 |
| 4.2 Reagentes | 15 |
| 4.3 Amostragem | 16 |
| 4.3.1 Coleta das Amostras | 18 |
| 4.3.2 Pré-tratamento da amostra | 19 |
| 4.3.3 Medidas físico-químicas das Amostras de água do Rio Dourados | 21 |
| 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 22 |
| 5.1 Análise dos parâmetros físico-química das amostras de água do rio Dourados | 22 |
| 5.2 Otimização do Sistema de Geração de Hidreto para determinação de As..... | 25 |
| 5.2.1 Estudo da Influência da Concentração do Carregador..... | 25 |
| 5.2.2 Estudo da influência do comprimento da bobina reacional | 26 |
| 5.2.3 Estudo da influência da concentração do redutor (NaBH ₄)..... | 27 |
| 5.3 Método proposto para determinação seletiva de As (III) por HG-AAS..... | 30 |
| 5.4 Metodologia proposta para determinação de As (total) por HG-AAS | 32 |

| | |
|---|----|
| 5.5 Especificação redox em amostras de água do rio Dourados..... | 35 |
| 5.5.1 Avaliação da precisão e exatidão do método proposto para a especificação redox nas amostras de água..... | 36 |
| 5.6 Especificação redox em amostras de solo e sedimento | 38 |
| 5.6.1 Avaliação da precisão e exatidão do método proposto para a especificação redox nas amostras de solo e sedimentos..... | 40 |
| 5.7 Comparações dos resultados das análises de água entre HG-AAS e GF-AAS.. | 41 |
| 5.8 Comparações dos resultados das análises de solo e sedimento entre HG-AAS e GF-AAS..... | 42 |
| 6. Conclusões..... | 44 |
| 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 46 |

LISTA DE TABELAS

| | | |
|-------------------|---|----|
| Tabela 01. | Condições experimentais adotadas para especiação redox de arsênio em amostras ambientais por HG-AAS | 15 |
| Tabela 02. | Localização dos pontos de coleta de amostra no rio Dourados ... | 17 |
| Tabela 03. | Caracterizações físico-químicas das amostras de água do rio Dourados | 23 |
| Tabela 04. | Estudo da formação de arsina a partir de uma solução padrão de As (V), 10 µg L ⁻¹ , com algumas concentrações do redutor e duas do carregador, sem etapa de pré-redução..... | 29 |
| Tabela 05. | Estudo de concentrações utilizado para avaliar a interferência do As (V) na determinação seletiva do As (III) | 30 |
| Tabela 06. | Estudo de concentrações para avaliar a redução do As (V), na etapa de pré-redução | 33 |
| Tabela 07. | Recuperação do As(III) e As(V) nas amostras de água do rio Dourados | 37 |
| Tabela 08. | Estudo das soluções extratoras para especiação redox de As em amostras de solo e sedimento..... | 38 |
| Tabela 09. | Determinação de As (III) e As (V) no solo e sedimento extraído com H ₃ PO ₄ 1,0 mol L ⁻¹ | 39 |
| Tabela 10. | Determinação de As (III) e As (V) no solo e sedimento extraído com HCl 6,0 mol L ⁻¹ | 39 |
| Tabela 11. | Extração e recuperação de As (III) e As (total) no solo e sedimento extraído com H ₃ PO ₄ 1,0 mol L ⁻¹ | 40 |
| Tabela 12. | Extração e recuperação de As (III) e As (V) no solo e sedimento extraído com HCl 6,0 mol L ⁻¹ | 41 |
| Tabela 13 | Determinação de As por GF-AAS nas amostras de solo e sedimento extraídas com H ₃ PO ₄ 1,0 mol L ⁻¹ | 42 |

LISTA DE FIGURAS

| | | |
|-------------------|---|----|
| Figura 01. | Compostos de Arsênio mais comuns em estudos de especiação | 07 |
| Figura 02. | Diagrama esquemático do sistema HG-AAS | 14 |
| Figura 03. | Mapa da Bacia Hidrográfica do rio Dourados, não publicado | 18 |
| Figura 04. | Influência da concentração de HCl no sistema HG-AAS na determinação de As (III) com concentração de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ | 26 |
| Figura 05. | Estudo da influência do comprimento da bobina reacional do sistema HG-AAS utilizando solução padrão de As (III) com concentração de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ | 27 |
| Figura 06. | Estudo do efeito da concentração do redutor do sistema HG-AAS utilizando solução padrão de As (III) com concentração de $10 \mu\text{g L}^{-1}$... | 28 |
| Figura 07. | Estudo da formação de hidreto a partir da espécie de As (V) sem etapa de pré-redução variando a concentração do carregador e do redutor | 29 |
| Figura 08. | Avaliação do sistema de geração de hidreto para diferentes espécies redox de As, sem etapa de pré-redução. As soluções de 01 a 04 são quatro mistura das duas espécies, com a mesma concentração de As (III) e com diferentes concentrações de As (V). A solução 05 contém somente a espécie mais oxidada | 31 |
| Figura 09. | Curva analítica do As (III), sem pré-redução, utilizando como carregador HCl $2,5 \text{ mol L}^{-1}$ e redutor 0,15% (m v ⁻¹) de NaBH ₄ . Coeficiente de correlação = 0,9997; coeficiente angular = $0,00304 \pm 0,00127$; coeficiente linear = $0,01009 \pm 7,6 \times 10^{-5}$ | 32 |
| Figura 10. | Estudo da conversão do As (V) em As (III) com uso de uma solução pré-redutora de HCl $3,5 \text{ mol L}^{-1}$ e KI 1,0% (m v ⁻¹), previamente a formação de hidreto | 34 |
| Figura 11. | Curva de calibração do As (total) com uso de uma solução pré-redutora, KI 1,0 % (m v ⁻¹) em meio de HCl $3,5 \text{ mol L}^{-1}$, previamente a formação de hidreto. Coeficiente de correlação = 0,99976; coeficiente angular = $0,03411 \pm 0,00187$; coeficiente linear $0,03669 \pm 2,8 \times 10^{-4}$ | 35 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

| | |
|-------------|--|
| AAS | Espectrometria de Absorção Atômica, do inglês <i>Atomic Absorption Spectrometry</i> |
| ACA | Arsenato de Cobre Amoniacal |
| AES | Espectrometria de Emissão Atômica, do inglês <i>Atomic Emission Spectrometry</i> |
| AFS | Espectrometria de Fluorescência Atômica, do inglês <i>Atomic Fluorescence Spectrometry</i> |
| As | Arsênio |
| As (III) | Arsenito |
| As (V) | Arsenato |
| AsB | Arsenobetaína |
| AsC | Arsenocolina |
| BG | Correto de fundo, do inglês <i>background</i> |
| CCA | Arsenato Cromato de Cobre, do inglês <i>Chromated Copper Arsenate</i> |
| CONAMA | Conselho Nacional do Meio Ambiente |
| DMA | Ácido Dimetilarsínico, do inglês <i>Dimethylarsinic Acid</i> |
| DSM | Ácido dimetilarsínico, do inglês <i>acid dimethylarsinous</i> |
| EPA | Agência de Proteção Ambiental, do inglês <i>environmental protection agency</i> |
| FAAS | Espectrômetro de absorção atômica em chama, do inglês <i>atomic absorption spectrometry in flame</i> |
| FACET | Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia |
| FCAP | Fluor-Cromo-Arsênio-Fenol, do inglês <i>Fluor-Chrome-Arsenic-Phenol</i> |
| GF-AAS | Espectrômetro de absorção atômica em forno de grafite, do inglês <i>graphite furnace atomic absorption spectrometry</i> |
| HG | Geração de Hidreto, do inglês <i>Hydride Generation</i> |
| HG – AAS | Espectrômetro de Absorção Atômica acoplado ao Gerador de Hidreto, do inglês <i>Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry</i> |
| HPLC-HG-AAS | Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplado ao Espectrômetro |

| | |
|------------------|---|
| | de Absorção Atômica com Geração de Hidreto, do inglês <i>High Performance Liquid Chromatography Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry</i> |
| HPLC-HG-AFS | Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplado ao Espectrômetro de Fluorescência Atômica com Geração de Hidreto, do inglês <i>High Performance Liquid Chromatography Hydride Generation Atomic Fluorescence Spectrometry</i> |
| IBGE | Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística |
| ICP – AES | Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado, do inglês <i>Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy</i> |
| ICP – MS | Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, do inglês <i>inductively coupled plasma mass spectroscopy</i> |
| LD ₅₀ | Dose Letal para 50% de uma população |
| LECA | Laboratório de Espectroscopia e Cromatografia Aplicada |
| LEI | Espectrometria Ionização Reforçada por Laser, do inglês <i>Laser-Enhanced Ionization</i> |
| LIF | Espectrometria de Fluorescência Induzida por Laser, do Inglês <i>Laser-Induced Fluorescence</i> |
| MAPA | Ministério do Agricultura, Pecuária e Abastecimento |
| MMA | Ácido Monometilarsônico, do inglês <i>Methylarsonic Acid</i> |
| MS | Espectrometria de Massa, do inglês <i>Mass Spectrometry</i> |
| MSMA | Ácido Metano Arsenato Monossódico, do inglês <i>Monosodium Acid Methanearsonate</i> |
| pH | Potencial Hidrogeniônico |
| PVC | Cloreto de Polivinila, do inglês <i>Polyvinyl Chloride</i> |
| RPM | Rotação Por Minuto |
| TMAO | Óxido de Trimetil Arsina, do inglês <i>Trimethylarsine Oxide</i> |
| UFGD | Universidade Federal da Grande Dourados |
| WHO | Organização Mundial da Saúde, do ingles <i>World Health Organization</i> |

RESUMO

Neste trabalho foi proposto o desenvolvimento de um método para especiação redox de As em amostras ambientais de água, solo e sedimento, através de determinação seletiva das espécies de As (III) e As (total) por espectrometria de absorção atômica acoplado ao gerador de hidreto (HG-AAS).

A amostra de água foi centrifugada 3000 rpm por 10 minutos para separar o material em suspensão da amostra. O sobrenadante foi filtrado em membrana de acetato de celulose com porosidade média de 0,45 μm e armazenado sob refrigeração a 4 $^{\circ}\text{C}$ até a análise. Para a determinação seletiva de As (III) foi utilizado um sistema HG-AAS com as concentrações do carregador HCl 2,5 mol L^{-1} e do redutor NaBH_4 0,15% (m v^{-1}). Foi utilizado um fluxo de HCl e NaBH_4 ambos a 1,0 mL min^{-1} . Já o fluxo da amostra foi de 9,0 mL min^{-1} . Para determinar a concentração de As (V) foi determinado (separadamente) a concentração do As (III) e do As (total), e por diferença determinado a concentração da espécie mais oxidada, As (V). Para análise de As (total) é necessário uma etapa de pré-redução, que consiste em adicionar na amostra de HCl e KI nas respectivas concentrações 3,5 mol L^{-1} e 1,0 % (m v^{-1}) e deixado reagir por 30 minutos. Terminado essa etapa de pré-redução a determinação seletiva de As (total) foi executada utilizando um sistema HG-AAS, com a concentração do carregador (HCl) 5,0 mol L^{-1} e do redutor (NaBH_4) 0,25% (m v^{-1}).

Para realizar a especiação redox no solo e sedimento é necessário que as amostras estejam secas e peneiradas. Em uma massa de 1,0 grama ($\pm 0,1$ mg) foi adicionado 10,0 mL de em uma solução extratora (H_3PO_4 1,0 mol L^{-1}) e sonicado em banho ultrassom por 10 minutos. Em seguida, a solução foi centrifugado a 3000 rpm por 10 minutos para separar o sobrenadante, que é avolumado a 50 mL com água. A determinação seletiva do As (III) e As (total) no solo e sedimento foi executada com as mesmas condições experimentais adotadas para as análises de água.

Na maior parte das amostras de água, solo e sedimento a concentração das espécies inorgânicas de arsênio ficaram abaixo do limite de detecção da metodologia proposta, que são na água 0,31 e 0,092 $\mu\text{g L}^{-1}$ para As (III) e As (total) e 0,47 e 0,43 $\mu\text{g L}^{-1}$, para As (III) e As (total), no solo e sedimento:

O método foi validado através da adição e recuperação do analito. Para as amostras de água as recuperações variaram entre 80 e 115 %. Para as amostras de solo e sedimento somente foi recuperado o As (total) e as recuperações variaram entre 80 e 100 %

A precisão do método é satisfatória, pois o desvio padrão relativo, das determinações, foram inferiores a 5%. Portanto o método proposto é adequado para análise de especiação redox de arsênio em amostras ambientais de água, solo e sedimento.

Palavras chaves: Especiação redox; Amostras ambientais; Espectrometria de absorção atômica com geração de hidreto.

ABSTRACT

This work proposes the development a method to As redox speciation in environmental samples as water, soil and sediment using selective determination technique for species of As (III) and As (total) by hydride generator atomic absorption spectrometry (HG-AAS).

The water sample was centrifuged 3000 rpm by 10 minutes for separate the suspended solids in the sample. The supernatant was filtered through a filter of 0.45 μm and stored under refrigeration at 4 ° C until analysis. For the selective determination of As (III) system was used HG-AAS with the concentrations of HCl 2.5 mol L⁻¹ and a reducer agent NaBH₄ 0.15% (m v⁻¹). A flow rate of 1.0 mL. min⁻¹ was used for HCl and NaBH₄, and for sample a flow of 9.0 mL. min⁻¹ was employed. To determine the As (V) initial, was determined As (total) and determined by the difference between the more oxidized species. For analysis of As (total) is necessary pre-reduction step, which was add the KI and HCl sample so that the final concentration of reagents was 3.5 mol L⁻¹ and 1.0% (m v⁻¹), respectively, and left to react for 30 minutes. Finished this stage of pre-reduction selective determination of As (total) is performed using a HG-AAS system, with the concentration of 5,0 mol L⁻¹ HCl and 0.25% (m v⁻¹) of reducer NaBH₄. To perform the redox speciation in soil and sediment is necessary that the samples are dried and sieved. At a rate of 1,0 grams is added 10,0 mL of extraction solution in a (1,0 mol L⁻¹ H₃PO₄) and sonicated in ultrasonic bath for 10 minutes, then centrifuged at 3000 rpm for 10 minutes to separate supernatant, which swelled to 50,0 mL. The selective determination of As (III) and As (total) in soil and sediment is performed with the same experimental conditions for water analysis. In most water samples, soil and sediment concentrations of inorganic arsenic species were below the detection limit. The detection limits for As (III) and As (total) in water were 0,50 and 0,40 $\mu\text{g L}^{-1}$ and soil and sediment: 0,47 and 0,43 $\mu\text{g L}^{-1}$.

The method was validated through the addition and recovery of the analyte. For water samples, a recovery between 80 and 115%. For samples of soil and sediment was recovered only the As (total) and all showed similar values between 80 and 100% The precision of the method is good, because the RSD were less than 5% and therefore the proposed method is suitable for redox speciation analysis of arsenic in environmental water, soil and sediment.

Keywords: Redox speciation. Environmental samples. Atomic absorption spectrometry with hydride generation.

1 INTRODUÇÃO

Especiação redox é a determinação da concentração de um elemento em diferentes estados de oxidação em uma matriz (somando as concentrações dessas espécies, obtêm-se a concentração total do elemento na amostra). Há algum tempo, a determinação total de um elemento não fornece resultados suficientes para as considerações analíticas mais modernas. Hoje, somente a concentração total não se mostra suficiente para caracterizar uma amostra, pois há exemplos no qual a toxicidade de um mesmo elemento pode mudar drasticamente de uma espécie para outra.^[1] Sendo assim, a especiação química se torna essencial para uma análise química quantitativa,^[2] pois as medidas de concentração total de um elemento não indicam os verdadeiros níveis de cada espécie separadamente, embora, não deixa de ser importante.

Sabe-se que as propriedades químicas, físicas e biológicas são dependentes da espécie química em que o elemento se encontra, variando assim, seu comportamento quanto à mobilidade, a biodisponibilidade e o impacto desses elementos no sistema ecológico e nos organismos vivos.

A coleta, o tratamento e a preservação das amostras para determinação qualitativa e quantitativa, visando à especiação de um elemento, requerem planejamento e uma consideração cuidadosa, devido à instabilidade das espécies.

Arsênio é amplamente distribuído na biosfera, muito antes da ação do homem e está presente ao longo da crosta terrestre, nos solos, nos sedimentos, na água, no ar e nos organismos vivos.

O Arsênio liberado no ambiente, por processos industriais, já são três vezes mais do que aquele liberado pelas fontes naturais. O homem libera o arsênio devido ao uso de pesticidas contendo esse elemento na sua composição, a aplicação de fertilizantes, queima de combustíveis fósseis e disposição de resíduos industriais.^[3]

Para a análise de especiação, geralmente, é necessário o emprego de duas técnicas, uma para a separação das espécies de interesse e outra para detecção e determinação. As técnicas analíticas utilizadas na detecção das espécies de arsênio no ambiente e em amostras biológicas em geral, devem ser sensíveis e seletivas. As técnicas de detecção mais comumente utilizadas são espectrometria de absorção atômica (AAS), de emissão atômica (AES), de fluorescência atômica (AFS),

espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP - AOS) e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP - MS). As técnicas de separação são a cromatografia líquida de alta eficiência de troca iônica e eletroforese capilar. ^[4]

A espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos (HG AAS) tem se tornado uma técnica de detecção empregada na especiação de arsênio, pois permite obter bons limites de detecção. Entretanto, nem todas as espécies de arsênio formam hidretos e técnicas de decomposição são usualmente requeridas. ^[5]

Tendo-se em vista a crescente necessidade do conhecimento das diferentes espécies de um elemento em diversos meios, este trabalho propõe o desenvolvimento de um método para a especiação redox de As em água, solo e sedimento através da determinação seletiva das espécies redox de As empregando à técnica de HG-AAS.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Arsênio

O Arsênio é o 20º elemento em abundância na crosta terrestre ^[6] e é encontrado na forma inorgânica, principalmente sob forma de sulfeto ^[7] em uma grande variedade de minerais que contém cobre, chumbo, ferro, níquel, cobalto e outros metais. ^[8] Arsenopirita (sulfeto de arsênio e ferro, FeSAs) é o minério mais comum, alguns outros são trissulfeto de arsênio (As_2S_3), Realgar (As_4S_4), orpimento (As_2S_3) e Loellingite ($FeAs_2$). ^[9] A habilidade do arsênio em ligar-se ao enxofre faz com que o ele esteja, em muitos casos, associado a minerais que contenham este elemento. Associado à ocorrência destes minerais, o teor de As em solos nestas regiões podem alcançar níveis elevados, da ordem de 100 mg kg^{-1} ou mais. ^[10]

A média de concentração de arsênio em rochas ígneas e sedimentares é de 2 mg kg^{-1} . Na maioria das rochas sua concentração varia de $0,5$ a $2,5 \text{ mg kg}^{-1}$ embora concentrações mais altas foram encontradas em sedimentos argilosos. O arsênio pode ser co-precipitado com hidróxido de ferro e sulfetos nesses tipos de rochas. Além dos compostos inorgânicos de As formados no meio ambiente, este elemento pode formar diversos compostos orgânicos, sendo os ácidos metil arsênicos (MMA) e dimetil arsênicos (DMA) as formas mais comuns. ^[11]

O arsênio elementar (As^0) é comercialmente produzido pela redução do As_3O_3 (obtido como subproduto da fundição de alguns metais) com carvão e é ainda amplamente utilizado na fabricação de pesticidas, de vidros, na indústria de semicondutores, de catalisadores, de preservantes de madeira e na medicina ^[8].

2.1.1 Fontes de Arsênio

O arsênio é amplamente distribuído no ambiente ^[12] e tem tanto fontes naturais como antropogênicas. ^[13] As fontes naturais são:

Solo: É encontrado principalmente na forma inorgânica, mas podem existir espécies na forma orgânica. ^[6] Os principais fatores que influenciam a concentração no solo são a

origem das rochas e as atividades humanas. Fatores como clima, componentes orgânicos e inorgânicos do solo, e o potencial redox também afetar a concentração de arsênio. Modelos matemáticos indicam que o tipo de rocha e sua origem é um fator muito mais importante que afeta no conteúdo de metal no solo. [3]

Sedimento: A concentração natural de arsênio em sedimentos normalmente está abaixo de 10 mg kg^{-1} e varia consideravelmente dependendo do tipo de solo.

Água: Arsênio é encontrado em baixas concentrações na água natural. A concentração de As (total) máxima permitida, pela EPA (*Environmental Protection Agency*), para água potável é de $50 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ enquanto que a WHO (*World Health Organization*) e CONAMA (*Conselho Nacional do Meio Ambiente*) recomenda valores na ordem de $10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ [14]. Nas águas marinhas a concentração de arsênio varia entre 1 e $8 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. A forma química principal, termicamente mais estável, é o íon arsenato.

Ar: o arsênio se encontra adsorvido no material particulado do ar e existe principalmente na forma de arsenito (AsO_3)⁻³ e arsenato (AsO_4)⁻³. A exposição humana, pelo ar, é muito baixa normalmente sua concentração varia de 0,4 a 30 ng m^{-3} .

Organismos vivos: A flora e a fauna, oceânica, contêm compostos de arsênio, pois nas vias metabólicas, o nitrogênio e o fósforo podem ser facilmente trocados por ele. [3] Nos tecidos biológicos marinhos o Arsênio está presente principalmente nas suas formas orgânicas, especialmente Arsenobetaína (AsB) e Arsenocolina (AsC) e são as fontes mais significantes de Arsênio. [12]

A distribuição de arsênio causada pelo homem, já são três vezes maiores que as fontes naturais. Durante a década de setenta, aproximadamente 80% do consumo de arsênio eram para uso na agricultura. Atualmente, o uso agrícola vem diminuindo gradativamente. [3]

As fontes de Arsênio antropogênicas são:

Inseticida: O arsênio era extensamente usado para preparação de inseticidas e praguicidas, como arseniato de Cálcio, acetoarsenito de cobre, MSMA (metano arsonato ácido monossódico), DSMA (metanoarsonato dissódico) e ácido cacodílico utilizado como praguicidas na produção de algodão. [15]

Herbicida: O arsênio inorgânico, principalmente, arsenito de sódio, foi extensamente usado, desde 1890, para eliminar ervas daninhas. Atualmente o herbicida MSMA é largamente utilizado nas culturas da cana-de-açúcar e de algodão. [15]

Dessecantes e conservante de madeira: O Ácido arsênico, H_3AsO_4 , foi extensivamente usado como um dessecante de algodão. O primeiro conservante de madeira era Fluorocromo-arsênio-fenol (FCAP), depois o Arsenato Cromato de Cobre (CCA) e Arsenato de Cobre Amoniacal (ACA) em combinação eram usados em 99% dos conservantes de madeira. ^[3]

2.1.2 Toxicidade do Arsênio

O arsênio pode ser encontrado em quatro estados de valência: -III (arsina), 0, +III (arsenito), e +V (arsenato), embora apenas os dois últimos sejam comuns. Em águas de origem superficial, as espécies mais importantes são as formas inorgânicas tri- e pentavalente. ^[1, 16] Sua toxicidade difere grandemente de uma espécie para outra ^[17], pois o As (III) é sessenta (60) vezes mais tóxico que os As (V). ^[18]

O ser humano, quando exposto a compostos inorgânicos de arsênio por tempo prolongado, pode ter como resultado várias doenças como conjuntivite, hiperqueratose, hiperpigmentação, doenças cardiovasculares, distúrbios no sistema nervoso central e vascular periférico e gangrena nos membros. ^[18] O Arsênio também está relacionado ao aparecimento de alguns tipos de câncer, ^[2, 13, 19-23] como: câncer de pulmão, fígado, pele e de bexiga. ^[8, 24-26]

A poluição da água pode ocorrer de várias formas como os despejos de efluentes aquosos industriais e domésticos nos corpos de águas e também pode ocorrer de uma fonte natural desse elemento, como o que ocorre atualmente em Bengala Ocidental (Índia). Uma região composta de uma população de 30 milhões de habitantes, que se estima que pelo menos 800.000 pessoas bebem água contaminada por As e 175.000 apresentam lesões cutâneas, um dos malefícios causados pelo arsênio. ^[27] Essa poluição além de prejudicar todo o corpo de água também pode contaminar os peixes, que pode servir como um indicador de poluição. ^[24]

Os altos níveis de toxicidade de arsênio são muito bem conhecidos, pois compostos de arsênio são facilmente absorvidos, tanto oralmente quanto por vias respiratórias. A sua toxicidade também depende, principalmente, da forma química ^[2, 28-32] e do estado de oxidação e, também, de outros fatores como estados físico (gás, dissolvido, tamanho de partículas de pó ao qual está adsorvido), taxa de absorção na célula e taxa de eliminação de As. ^[3]

A toxicidade dos principais compostos de arsênio decresce na seguinte ordem $\text{AsH}_3 > \text{As(III)} > \text{As(V)} > \text{ácido alquil-arsênio} > \text{compostos de arsênio} > \text{As}^0$.^[33-35] O arsenito é cerca de sessenta vezes mais tóxico que o arsenato, e os compostos inorgânicos são 100 vezes mais tóxicos que as formas metiladas de As (MMA e DMA).^[18, 36-39] Espécies como arsenobetaína (AsB) e arsenocolina (AsC) são relativamente pouco tóxicas.^[20, 31, 33, 40-43]

A LD_{50} (dose letal para 50% de uma população) para As_2O_3 em camundongos é de 20 mg Kg^{-1} , para KAsO_2 é de 14 mg Kg^{-1} , para $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ é de 20 mg Kg^{-1} , para MMA (ácido monometilarsônico) é de $700\text{-}800 \text{ mg Kg}^{-1}$, para DMA (ácido dimetilarsínico) é de $700\text{-}2600 \text{ mg Kg}^{-1}$, enquanto que para arsenobetaína e para arsenocolina não foi observado sinal de toxicidade em camundongos após dose oral de 10 g. Kg^{-1} e de $6,5 \text{ g. Kg}^{-1}$ respectivamente.^[36]

Quando as espécies de arsênio inorgânico são ingeridas, a urina é a principal via de eliminação dos metabólitos do arsênio inorgânico, DMA e MMA.^[6, 18, 19, 28] Essa metilação de Arsênio no corpo humano é um processo de desintoxicação que ocorre nos rins e reduz a afinidade do composto com os tecidos.^[5] As etapas de metilação são: $\text{As (V)} \rightarrow \text{As (III)} \rightarrow \text{MMA (V)} \rightarrow \text{MMA (III)} \rightarrow \text{DMA (V)}$.

Devido a essa toxicidade existe uma preocupação ambiental com relação a uma possível contaminação por arsênio na água, solo e alimentos,^[26, 44] pois pode causar graves riscos a saúde e sérios impactos no meio ambiente.^[45]

2.2 Especificação de Arsênio

Os metais em níveis de concentração traço apresentam um papel importante no funcionamento da vida. Alguns são considerados micronutrientes essenciais, tais como ferro, manganês, cobre, cobalto, zinco e selênio, entretanto podem se tornar tóxicos em concentrações mais elevadas. Enquanto outros não têm função biológica conhecida, como o cádmio, chumbo, mercúrio e arsênio.^[46, 47]

A especificação de compostos de arsênio tem se tornado objeto de estudo de vários pesquisadores nos últimos anos, com uma atenção cada vez maior sendo dada aos riscos apresentados pela contaminação ambiental por esse elemento.^[17, 25, 48] Esses estudos em águas naturais são importantes porque a biodisponibilidade e os efeitos fisiológicos e toxicológicos do arsênio dependem da sua forma química e esse

conhecimento pode ajudar a fazer avaliações mais precisas de impactos ambientais e riscos para a saúde. [1, 6, 30, 49]

A Figura 01 mostra algumas das espécies de arsênio mais comuns de interesse em especiação.

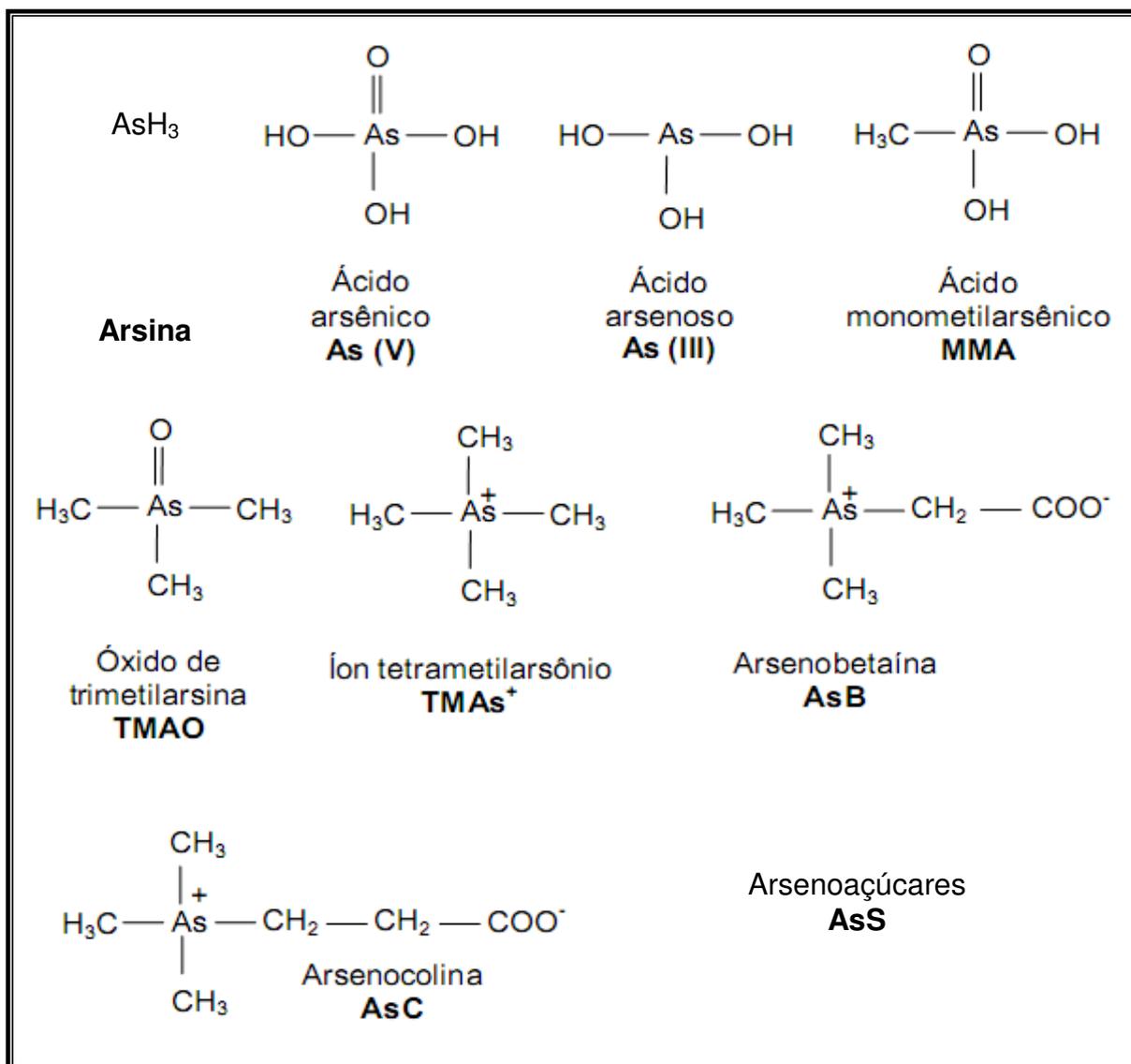


Figura – 01 Compostos de Arsênio mais comuns em estudos de especiação (Extraído de Duarte 2006) [10]

Há alguns anos, a maioria das análises elementares estava relacionada à determinação da concentração total do elemento na amostra, que sozinha, não é suficiente para trazer informações sobre a mobilidade, a biodisponibilidade, e, finalmente, o impacto dos elementos em sistemas ecológicos ou organismos biológicos. O conhecimento das diferentes espécies químicas fornece um melhor entendimento dos

processos químicos e bioquímicos e da biodisponibilidade, trazendo informações mais completas sobre a toxicidade ou essencialidade do elemento. [1, 25, 50]

Para esse fim é necessário o uso de métodos analíticos seletivos para a determinação dessas espécies separadamente. O método de análise de especiação pretendido é aquele que consegue determinar as espécies do elemento, originalmente, contido na amostra. A análise de especiação é dificultada quando se trata de análise de traço. Dentre os problemas encontrados pode-se destacar a instabilidade das espécies durante a amostragem, o armazenamento e o tratamento da amostra, a incompleta recuperação das espécies, as interferências de matriz na etapa da quantificação dos analitos, entre outros. [10]

Dentre os métodos de análise mais empregados na detecção de espécies de arsênio, em baixas concentrações e em diferentes matrizes, nos últimos anos estão à: espectrometria de absorção atômica (AAS), emissão atômica (AES), fluorescência atômica (AFS) e a espectrometria de massa (MS). [6, 50] Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplada (ICP-MS) é a técnica de análise de referência mais utilizada [31] para análise de muitos metais traço por causa da alta sensibilidade e ampla faixa dinâmica que ela oferece. [51] Embora seja uma técnica com maior sensibilidade, pode não estar disponível em alguns laboratórios, devido ao seu alto custo. [52] Uma opção mais econômica é utilizar o AAS, mas com uma perda na sensibilidade. A sensibilidade pode ser melhorada com o uso da técnica de geração de hidretos (HG) em virtude de uma introdução de amostra mais eficiente que é ocasionada por uma separação do analito, diminuindo a interferência da matriz. [33]

As técnicas que utilizam a espectrometria atômica, associada à geração de hidretos, oferecem maior sensibilidade, seletividade e simplicidade na determinação de Arsênio, em nível de nano gramas e podem ser utilizadas para diferenciar espécies que formam hidretos voláteis, podendo ser facilmente combinada com sistemas automatizados.

Especiação de arsênio requer a combinação de poderosos métodos de separação e detecção, por exemplo o acoplamento de sistemas de separação cromatográficos, combinado com a seletividade e sensibilidade da espectrometria de absorção atômica. Ela tem se mostrado uma ferramenta poderosa para a separação e determinação de várias espécies de arsênio em amostras reais. [1, 5, 36, 40, 53, 54] Essas técnicas, hífenadas, como exemplo HPLC-HG-AAS e HPLC-HG-AFS, são amplamente utilizados para a especiação de arsênio e têm sido utilizados com sucesso para

especiação de arsênio em diferentes tipos de amostras. ^[18] E mais recentemente tem sido relatado o uso de espectrometria de fluorescência induzida por laser (LIF) e espectrometria ionização reforçada por laser (LEI) para determinação de Arsênio. ^[7]

2.2.1 Tratamento da amostra

Para a amostragem ambiental, deve ser elaborado um plano de amostragem para acompanhar ou controlar as variações espaciais e temporais. Um requisito fundamental para a obtenção de informações de confiança na especiação química é manter a concentração das espécies originais na amostra antes da análise. Muito cuidado é necessário na coleta das amostras e no seu manuseio, para evitar a contaminação e degradação da amostra, devido à instabilidade das espécies durante a amostragem e armazenamento. Os procedimentos utilizados na manipulação da amostra para a análise e as mudanças das condições da amostra do campo para o ambiente de laboratório pode levar a alterações das espécies químicas na amostra original. ^[6] O armazenamento das amostras deve ser de curta duração, de preferência em baixa temperatura. A preparação deve ser rápida e simples, se possível, para reduzir os processos que podem levar à contaminação ou a conversão das espécies. ^[50]

Os métodos de extração devem ser eficientes com a finalidade de minimizar a destruição das espécies de arsênio presentes na amostra ou alteração nos seus estados oxidação, seja uma matriz líquida ou sólida, preservando cada espécie na sua concentração original anterior a amostragem.

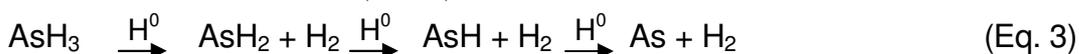
A preparação de amostras sólidas em geral pode incluir procedimentos tais como a picagem, secagem, moagem, homogeneização e peneiramento, seguida de extração. Um método de extração desejável quantitativamente deve extrair todas as espécies de arsênio, sem alterar sua forma original. Além disso, o solvente utilizado para extrair amostras não deve interferir com a análise das espécies. Métodos tradicionais de extração com solvente podem ser utilizados com o auxílio de agitação física ou ultrassom. ^[6] A técnica de extração com auxílio de agitação ultra-sônica acelera reações químicas e físicas e é por isso que é a técnica de extração mais utilizada pelos pesquisadores em análise de especiação. ^[55]

2.2.2 Técnica de Espectrometria de Absorção Atômica

Vários sistemas de detecção já foram utilizados na análise de arsênio, mas AAS tem se tornado a técnica de detecção mais popular e preferida devido a sua simplicidade, sensibilidade, seletividade, detectabilidade, precisão, velocidade e baixo custo. [21, 56] Porém seu uso tem diminuído devido ao equipamento de espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS) obter baixa sensibilidade e elevado ruído de fundo para a determinação de arsênio em amostras ambientais. Essas limitações foram minimizadas com o uso da derivatização seletiva e separação da matriz acoplando HG ao AAS. A técnica de espectrometria de absorção atômica com geração de hidreto (HG-AAS) é atualmente uma técnica instrumental largamente utilizada para as determinações de arsênio. [48].

2.2.3 Técnica de geração de hidreto

A geração de hidreto é um processo de derivatização química que produz hidretos voláteis devido ao tratamento químico de uma amostra com um agente redutor, geralmente borohidreto de sódio. Esse processo de análise empregando HG-AAS envolve três etapas, na primeira etapa ocorre a geração da espécie volátil, ou seja, a reação química propriamente dita, a segunda etapa consiste na separação do analito do restante da amostra através de um separador gás/líquido carregado por um fluxo de gás de arraste. A terceira e última etapa é a atomização do analito dentro de uma cela de quartzo aquecida. As reações de formação do hidreto volátil até a sua atomização são representadas pelas equações a seguir. [57]



Técnicas de absorção atômica, emissão atômica, fluorescência atômica e espectrometria de massas (MS) acopladas ao HG têm sido utilizadas em larga aplicação em determinação de traços de arsênio, no entanto a espectrometria de absorção atômica

com geração de hidreto (HG-AAS) é atualmente a técnica mais popular para a determinação de rotina de vestígios de arsênio e também de outros elementos como: selênio, bismuto, estanho, antimônio dentre outros elementos. [58]

As principais vantagens dessa técnica para especificação de arsênio se dão pela separação do analito de quase todos os outros componentes da amostra através do processo de HG, somente os hidretos voláteis são carregados para o detector, a matriz da amostra é deixada no resíduo líquido. Assim, interferências espectrais e químicas encontradas nos sistemas de detecção são eliminadas. [6, 59] Ela também melhora a precisão; um aumento na seletividade devido à redução de interferência de espécies; melhores limites de detecção, permitindo a determinação de elementos traços, além de o sistema poder ser automatizado. [7, 56]

A técnica com geração de hidretos seguida da detecção por espectrometria de absorção atômica (AAS) é um dos procedimentos mais importantes para a especificação e quantificação de Arsênio [24, 45] e tem sido utilizada com frequência, para análise de amostras ambientais. [18, 37] Ela permite limites de detecção extremamente baixos, mas ao mesmo tempo traz algumas limitações. Alguns elementos podem produzir hidretos voláteis de seus compostos inorgânicos e organometálicos, mas muitas espécies organometálicas de interesse toxicológico e ambiental não podem produzir os seus hidretos por redução simples. Este é o caso de algumas espécies orgânicas de arsênio, tais como AsB, AsC e alguns arsenoaçucares, que não são detectados por esta metodologia, [33, 53, 60] o que torna necessário, ocasionalmente, uma decomposição quantitativa destas moléculas com o uso da foto-oxidação ou radiação microondas para essas espécies. [5, 6, 17, 31, 43, 59, 61]

Os diferentes estados de oxidação do As também podem causar interferência na determinação da concentração total desse elemento, pois algumas espécies não podem formar hidreto dependendo do estado de oxidação. Dessa forma emprega-se uma etapa de pré-redução das espécies presentes através da utilização de um agente redutor auxiliar, podendo ser o iodeto de Potássio (KI) em meio ácido, L-cisteína, tiouréia ou outros, previamente a reação com NaBH_4 .

2.3 Justificativa

A bacia do rio Dourados é de grande importância para o estado de Mato Grosso do Sul, pois compreende uma grande área de atividade agrícola e pecuária. O seu principal rio abastece de água muitos municípios e 75 % da população urbana do município de Dourados, ^[62] que é a segunda maior cidade do estado com uma população de 196.068 habitantes segundo censo IBGE/2010.

A bacia do rio Dourados possui uma área de 9.238,71 Km² e a principal atividade econômica na região é a agricultura, que ocupa uma área de 3.833,14 Km² dos 9.238,71 Km², ou seja, 41,49% da área total da bacia. ^[63] Sabe-se que as atividades agrícolas fazem uso intenso de defensores agrícolas, que podem conter arsênio na sua composição. Por exemplo, o MSMA que é largamente utilizado nas culturas da cana-de-açúcar, algodão e citrus, principalmente por apresentar baixo custo, quando comparado a outros herbicidas disponíveis no mercado brasileiro. ^[15] Essa atividade econômica também é responsável pelo volumoso uso de fertilizantes nessa região, que podem ser contaminados com esse elemento. ^[64] Segundo o coordenador de Fertilizantes, Inoculantes e Corretivos, do Departamento de fiscalização de insumos agrícolas do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), José Guilherme Leal, os metais podem entrar na composição dos insumos e corretivos pelas matérias-primas, entre elas as rochas fosfatadas ou calcárias.

Como as espécies predominantes de arsênio no ambiente, são as formas inorgânicas (espécies mais tóxicas) ^[65] e as espécies orgânicas raramente aparecem, ^[1, 6, 13, 66] optou-se por elaborar uma metodologia de especiação redox de arsênio em amostras ambientais. Investigar a ocorrência dessas espécies nas águas e sedimentos do rio Dourados e nos solos próximo ao rio.

3 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é desenvolver uma metodologia analítica de análise de arsênio por especiação redox em amostras ambientais como: água, solo e sedimento utilizando espectrometria de absorção atômica acoplado ao gerador de hidretos (HG-AAS) e aplicá-la em amostras ambientais do rio Dourados.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Instrumentação

A determinação de As (III) e As (total) por HG-AAS foram realizadas por meio de um espectrômetro de Absorção Atômica em Chama, modelo AA 240FS *Varian*, equipado com queimador ar/acetileno. A geração de hidreto foi obtida através de um gerador automático de vapor (HG), modelo VGA 77 marca *Varian*. Que é composto por sistema de bombeamento das soluções, uma bobina reacional com comprimento de 50 cm e um separador gás-líquido. Um fluxo de Argônio, com pureza de 99,999%, carrega a arsina formada na bobina reacional e separada no separador gás-líquido até a cela de quartzo, localizada a cima da chama ar/acetileno do espectrômetro de absorção atômica (AAS), como ilustrado no diagrama esquemático do sistema HG-AAS na Figura 02.

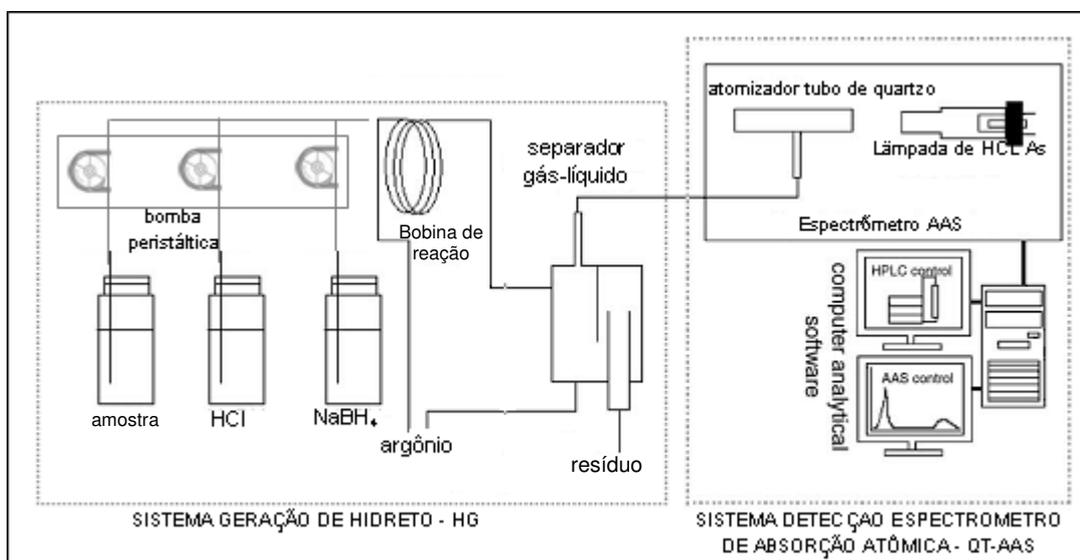


Figura – 02 Diagrama esquemático do sistema HG-AAS (adaptado de Niedzielski) ^[67]

Também foi utilizado um espectrômetro de absorção atômica em forno de grafite (GF-AAS), modelo AA 7000, *Shimadzu*, para comparar os resultados.

A instrumentação esquematizada na Figura 02 encontra-se no Laboratório de Espectroscopia e Cromatografia Aplicada (LECA) da Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia (FACET) da Universidade Federal da Grande Dourados (UFGD), onde

foram realizadas as análises. A Tabela 01 resume as condições experimentais empregadas na especiação redox de As.

Tabela 01 – Condições experimentais adotadas para especiação redox de arsênio em amostras ambientais por HG-AAS

| Parâmetros | Condição |
|-----------------------------------|---|
| Comprimento de onda (nm) | 193,7 |
| Largura de Fenda (nm) | 0,5 |
| Corrente de Lâmpada mA | 10 |
| Tempo de espera (s) | 25,0 |
| Tempo de análise (s) | 5,0 |
| Quantidade de replicatas | 3 |
| Chama (Ar/acetileno) | 13,5 L min ⁻¹ (Ar); 1,5 L min ⁻¹ (Acetileno) |
| Fluxo do gás de Arraste (Argônio) | 100 mL min ⁻¹ |
| Redutor para As III | 0,15 % (m v ⁻¹) NaBH ₄ , 0,5 % (m v ⁻¹) NaOH, 1,0 mL min ⁻¹ |
| Redutor para As total | 0,25 % (m v ⁻¹) NaBH ₄ , 0,5 % (m v ⁻¹) NaOH, 1,0 mL min ⁻¹ |
| Pré-redução p/ As total | 1,0 % (m v ⁻¹) KI, HCl 3,5 mol L ⁻¹ por 60,0 min |
| HCl para As(III) | 2,5 mol L ⁻¹ ; 1,0 mL min ⁻¹ |
| HCl para As(total) | 5,0 mol L ⁻¹ ; 1,0 mL min ⁻¹ |
| Amostra | 9,0 mL min ⁻¹ |

4.2 Reagentes

Todas as soluções utilizadas foram preparadas a partir de reagentes de pureza analítica e água ultrapura com resistividade mínima de 18,0 MΩ.cm⁻¹ obtida em sistema Milli-Q plus (Millipore, Balford, MA, USA).

A Solução padrão de As (III) 1000 mg L⁻¹ foi preparada pela dissolução, após secagem, de 0,1320 g de As₂O₃ (Sigma Aldrich, USA) em 50 mL de NaOH (0,5 mol L⁻¹) e neutralizada com 3,0 mL de HCl (concentrado) e diluído para 100 mL. A solução

estoque de As (V) foi preparada pela dissolução, após secagem, de 0,1534 g de As_2O_5 (Fluka, Buchs, Suíça) em água. As soluções estoques com concentração intermediária de As (III) e As (V), todas elas 10 mg L^{-1} , foram preparadas mensalmente, armazenadas ao abrigo da luz e refrigeradas a 4°C , para preservação das espécies.

Foi utilizado ácido clorídrico concentrado (Merck, Alemanha) para o preparo das soluções padrões e no processo de extração. O Tetrahidroborato de sódio (NaBH_4) (Merck, Alemanha) foi empregado como agente redutor para a formação de hidreto de As, estabilizado com uma solução 0,5% (m v^{-1}) de hidróxido de sódio (NaOH) (Sigma Aldrich, USA). Foi também utilizado Iodeto de potássio (KI) (Sigma Aldrich, USA) juntamente com HCl como agente pré-redutor com a finalidade de reduzir as espécies de As (V) à As (III).

Toda vidraria utilizada neste trabalho foi lavada para desmineralização empregando um procedimento que consiste em imersão por um período de 24 h em banho de ácido nítrico 10% (v v^{-1}) e em seqüência enxaguada exaustivamente com água ultrapura.

Os padrões foram armazenados em frascos de polipropileno de alta densidade (Nalgene[®]) e mantidos sob refrigeração.

4.3 Amostragem

Para aplicação do método de determinação redox de As e avaliar a sua distribuição nas amostras de água, solo e sedimento. Foram selecionados cinco pontos ao longo do rio Dourados com a intenção de abranger toda a sua extensão, que é de aproximadamente 380 km. Os pontos de coleta estão compreendidos da nascente, no município de Antônio João até sua foz na cidade de Deodópolis, acrescentado de mais três pontos intermediários. A localização e as coordenadas dos pontos de coletas podem ser vistos na Tabela 02. A Figura 03 é uma representação gráfica da bacia do rio Dourados, apontando os locais aproximados de onde foram realizadas as coletas.

Tabela 02 – Localização dos pontos de coleta de amostra no rio Dourados

| Ponto | Localização | Coordenada |
|--------------|--------------------------------|---------------------------|
| 01 | Ponte: Dourados/Ponta Porã | S 22°06'798"/W 55°30'680" |
| 02 | Nascente | S 22°11'261"/W 55°56'305" |
| 03 | Ponte: Dourados/Laguna Caarapã | S 22°21'540"/W 54°58'880" |
| 04 | Ponte: Dourados/Fátima do Sul | S 22°22'343"/W 54°31'453" |
| 05 | Ponte: Dourados/Deodópolis | S 22°14'378" W 54°18'565" |

Foi realizada uma amostragem de água em cada ponto de coleta, descritos na tabela 02. Foi repetida essa amostragem, nos mesmos pontos, mais quatro vezes ao longo do ano, totalizando um total de 25 amostras. Das cinco coletas realizadas, duas abrangem a estação seca, nos meses de Junho e Julho, e três, nos meses de outubro, novembro e dezembro, contemplando a variação temporal anual. Que segundo PEREIRA, 2007 ^[62] o clima local caracteriza-se como quente e úmido no verão e ameno e seco no inverno. Dessa forma a amostragem compreende as duas estações com maior variação na incidência de precipitação

As amostras de sedimento foram coletadas nos mesmos pontos de coleta de água e as de solo na margem do rio próximos aos pontos descritos na tabela 02. Totalizando um total de cinco amostras de solo e cinco de sedimento. Essas amostras foram coletadas no mês de Janeiro compreendendo, assim, a estação chuvosa. Foi realizada apenas uma coleta de solo e sedimento, pois a variação da concentração do analito nessas matrizes é menos influenciada pelas variações temporais, com relação à água.

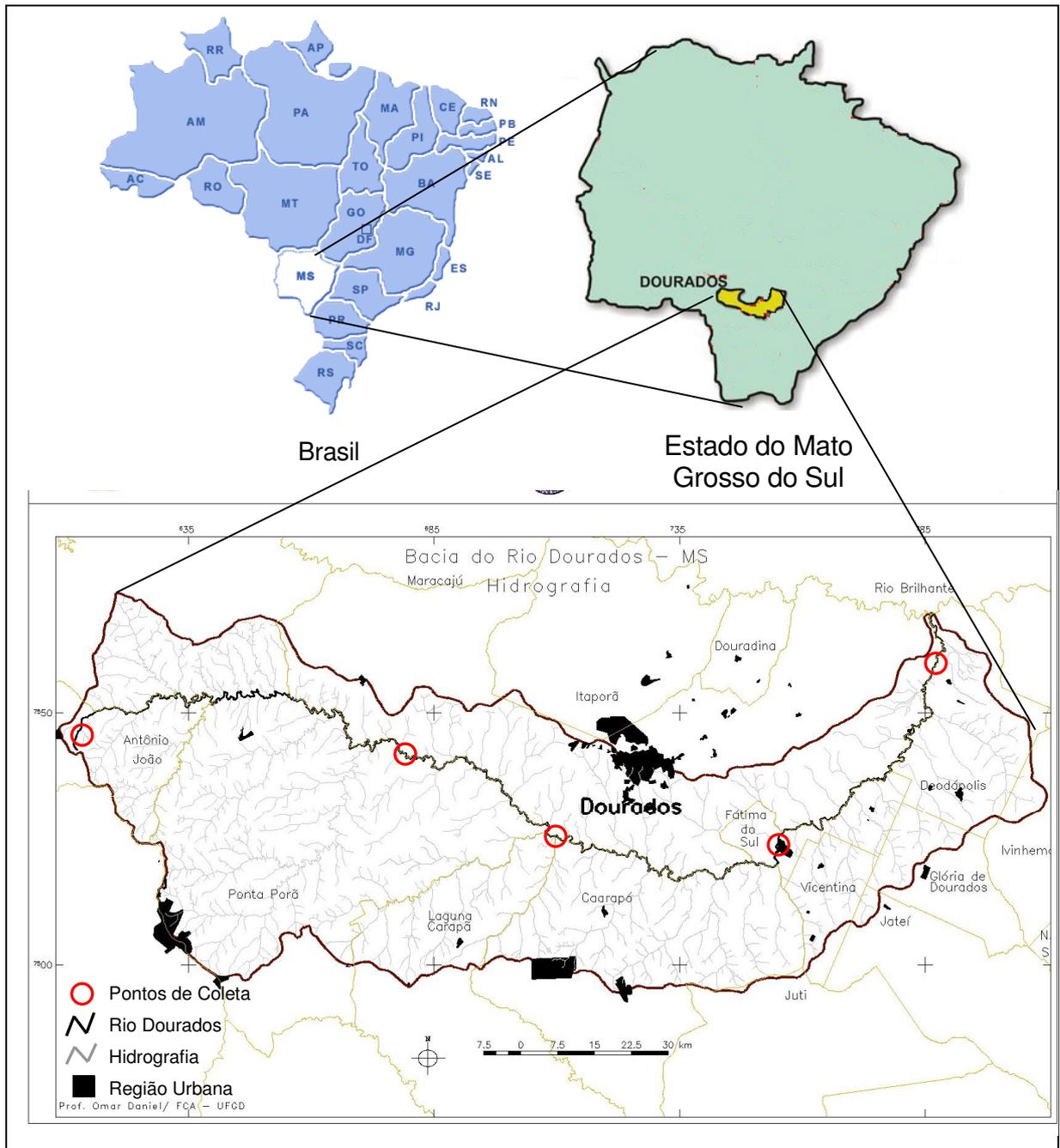


Figura – 03 Mapa da Bacia Hidrográfica do rio Dourados, não publicado (cedido pelo professor Daniel Omar da Faculdade de Ciências Agrárias, UFGD)

4.3.1 Coleta das Amostras

Em campo, durante a coleta, foram realizadas as medições de pH e temperatura. Para determinação do pH foi utilizando um pHmetro de campo, modelo

HI 98185 marca *Hanna*. A temperatura foi medida utilizando um termômetro de vidro enchimento de mercúrio com escala de -10 a 210 modelo 5047 marca *IncoTerm*.

As amostras de águas foram coletadas com o auxílio de um recipiente de polietileno e transferidas para os frascos de polietileno de alta densidade, *Nalgene*, previamente desmineralizados em banho de ácido nítrico 10 % (v v⁻¹). Os frascos, *Nalgene*, foram ambientados com a própria amostra de água e acidificados com HCl 1,0% (v v⁻¹). Os frascos foram totalmente preenchidos para evitar o espaço livre, armazenados sob refrigeração a 4 °C e ao abrigo da luz, até o momento da realização das análises. Uma alíquota das amostras foi filtrada a vácuo, em sistema fechado e previamente lavado, empregando membranas de acetato de celulose com porosidade média de 0,45 µm para separar a fração dissolvida.

As amostras de solo foram coletadas com um trado de aço inoxidável na camada superficial do solo, a uma profundidade de 20 cm, tendo antes o cuidado de limpar a superfície dos locais escolhidos, removendo as folhas e outros detritos, e armazenar em frascos de polietileno de alta densidade para transportar até o laboratório.

As amostras de sedimento foram coletadas através de um equipamento tipo *corer sampler*, simplificado, que consiste em um tubo de PVC com uma tampa móvel na parte superior do tubo. As coletas foram realizadas inserindo o tubo no sedimento localizado no fundo do rio, até a profundidade de 30 cm e em seguida transferido seu conteúdo para frascos de polietileno de alta densidade para transportar até o laboratório.

Após a amostragem todos os frascos foram armazenados em caixas de isopor preenchidas com gelo, para diminuir a possibilidade de adsorção dos metais pelos materiais particulados e ainda para minimizar a atividade biológica.

4.3.2 Pré-tratamento da amostra

Os frascos foram ambientados com a própria amostra para saturar os lugares de adsorção do analito nas paredes do frasco. As amostras de água foram acidificadas, pois a faixa de pH <2 minimiza os processos químicos, físicos e biológicos que podem transformar as espécies de arsênio como a oxidação, precipitação, adsorção e atividades microbianas ^[66]. A acidificação de amostras

aquosas visa suprimir a precipitação de Fe e Mn aumentando a suas solubilidades, pois esses metais podem co-precipitar o arsênio. O HCl 1,0 % (v v⁻¹) é o ácido mais comumente utilizado para preservar as espécies de arsênio.

Em função da presença de sólidos (em suspensão e sedimentados) nas amostras de água, as mesmas foram agitadas para homogeneização e deixada em repouso por uma hora, para separação dos sólidos sedimentáveis. O sobrenadante foi transferido para frasco de polipropileno de 50 ml e centrifugado por 10 min a 3000 rpm, para remoção dos sólidos suspensos. A solução obtida após centrifugação foi filtrada em filtro de acetato de celulose com porosidade média de 0,45 µm. A filtração visa evitar a transformação das espécies a serem analisadas, promovida pela remoção dos óxidos hidratados de ferro e ainda, remover os microorganismos. [66]

Não é necessário nenhum tratamento da amostra específico na determinação seletiva do As (III), além daqueles citados anteriormente. Já para a determinação do As (total) além do tratamento já realizado é necessário acrescentar uma etapa de pré-redução. Que consiste em retirar uma alíquota da amostra e acrescentar HCl e KI até uma concentração de 3,5 mol L⁻¹ e 1,0 % (m v⁻¹), respectivamente. E deixar essa solução em repouso por uma hora anteriormente a determinação de As (total) por HG-AAS.

A metodologia de extração adotada para determinação de As em solo e sedimento foi adaptada de Reyes [68] que consiste em: secar as amostras a temperatura ambiente e posteriormente moer e peneirar, tamanho de partícula de 2,0 mm. Para a análise de As (III) e As (total) as amostras foram pesadas em balança analítica aproximadamente 1,0 g (0,1 mg) de amostra, em seguida adicionado 10,0 mL de uma solução extratora e colocado em banho de ultrassom e sonicado por 10 minutos para ocorrer extração. A solução extratora, contendo o analito, foi centrifugada por 10 minutos a 3000 rpm e separado o sobrenadante. A parte sólida foi lavada mais três vezes com água, e novamente centrifugada. As lavagens mais o sobrenadante foram avolumados para 50,0 mL. A solução obtida após as centrifugações foram filtradas em filtro de acetato de celulose com porosidade média de 0,45 µm. Após separar o analito procedeu-se a determinação de As (III) e de As (total) da mesma forma descrita para as amostras de água.

Para as análises por GF-AAS, pesou-se 250 mg de amostra e adicionou-se 2,0 mL de HNO₃, 0,5 mL de HF e 0,5 mL de H₂O₂. Depois da digestão o HF foi neutralizado com 3 mL de ácido bórico no micro-ondas. As amostras de solo e

sedimento foram digeridas com forno de micro-ondas utilizando a metodologia proposto no *cookbook* do equipamento ETHOS. As temperaturas de pirólise e atomização foram de 800 °C e 2000 °C, respectivamente, usando modificador químico Pd+Mg, para reduzir ou eliminar a volatilização do elemento de interesse e interferências na fase de vapor.

4.3.3 Medidas físico-químicas das Amostras de água do Rio Dourados

As medidas de oxigênio dissolvido foram realizadas utilizando a metodologia modificada de Winkler descrita por Macêdo, 2005 ^[69].

Os sólidos totais foram determinados por meio do método gravimétrico, utilizando-se uma cápsula de porcelana devidamente pesada, em balança com precisão de 0,1 mg. Foram transferidos para cápsula 500 mL de amostra, a qual permaneceu em estufa a 85°C até a secura. O peso da cápsula foi novamente determinado para quantificação dos sólidos totais.

O parâmetro turbidez foi obtido por meio de um turbidímetro, modelo TD 200 marca *Instrutherm*. As medidas de condutividade foram determinadas por um condutivímetro, modelo conductometer 712 marca *Metrohn*. Para as análises, todos os equipamentos foram devidamente calibrados conforme a instruções do fabricante especificadas no manual de instrução.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O desenvolvimento do trabalho foi dividido em duas partes. A primeira baseia-se no desenvolvimento de uma metodologia de especiação redox do As por HG-AAS e a segunda etapa é empregar o método proposto na determinação das espécies de arsênio em amostras ambientais (água, solo e sedimento).

5.1 Análise dos parâmetros físico-química das amostras de água do rio Dourados

Antes de se fazer a análise de especiação há a necessidade de conhecer as características físico-químicas da amostra, a fim de poder avaliar as possíveis fontes de interferências, riscos de conversão entre as espécies de As por processos de oxidação e redução, entre outros problemas que podem ocorrer com a amostra. ^[10] A Tabela 03 resume os resultados dos estudos físico-químicos realizados para as amostras de água do rio Dourados.

Tabela 03 – Caracterizações físico-químicas das amostras de água do rio Dourados

| 1ª Coleta | Hora de Coleta | Temp. em °C | pH | O.D. mg L ⁻¹ | Turbid. UNT | Sólido totais mg L ⁻¹ | Cond. µS cm ⁻¹ |
|-----------|----------------|-------------|-----|-------------------------|-------------|----------------------------------|---------------------------|
| Ponto – 1 | 09:40 | 18 | 8 | 11,2 | 18,3 | 73 | 36,85 |
| Ponto – 2 | 11:30 | 20 | 7 | 10,6 | 24,7 | 46 | 18,4 |
| Ponto – 3 | 15:30 | 21 | 7,8 | 9,8 | 21,7 | 120 | 37,96 |
| Ponto – 4 | 16:30 | 21 | 7 | 9,2 | 23,5 | 115 | 39,97 |
| Ponto – 5 | 17:30 | 21 | 7,8 | 10,2 | 19,6 | 97 | 40,01 |
| 2ª Coleta | | | | | | | |
| Ponto – 1 | 08:20 | 21 | 7,9 | 11,2 | 17,4 | 85 | 38,78 |
| Ponto – 2 | 10:06 | 23 | 5,2 | 8 | 1,25 | 7 | 19,31 |
| Ponto – 3 | 12:50 | 22 | 7,6 | 6,6 | 19,2 | 97 | 46,12 |
| Ponto – 4 | 14:30 | 23 | 7,8 | 8 | 19,2 | 113 | 46,75 |
| Ponto – 5 | 15:40 | 21,5 | 7,7 | 11,2 | 21,1 | 120 | 54,45 |
| 3ª Coleta | | | | | | | |
| Ponto – 1 | 09:00 | 21 | 5,4 | 14 | 289 | 368 | 24,67 |
| Ponto – 2 | 10:00 | 21 | 6,3 | 8,6 | 36,3 | 18 | 22,88 |
| Ponto – 3 | 12:10 | 22 | 6,2 | 8,8 | 28,7 | 56 | 38,5 |
| Ponto – 4 | 13:30 | 23 | 6,6 | 10,4 | 39 | 80 | 21,7 |
| Ponto – 5 | 14:30 | 23 | 6,9 | 8 | 48,2 | 186 | 37,4 |
| 4ª Coleta | | | | | | | |
| Ponto – 1 | 09:50 | 23 | 7,2 | 9,8 | 25,6 | 140 | 33,45 |
| Ponto – 2 | 10:10 | 22 | 7,2 | 7,8 | 14 | 60 | 37 |
| Ponto – 3 | 13:00 | 25 | 7,1 | 8 | 39,4 | 112 | 42,5 |
| Ponto – 4 | 14:40 | 25 | 7,3 | 8 | 84,1 | 172 | 49,6 |
| Ponto – 5 | 15:50 | 25 | 7,3 | 8,2 | 39,2 | 188 | 44,95 |
| 5ª Coleta | | | | | | | |
| Ponto – 1 | 08:50 | 22 | 6,5 | 9,4 | 53,6 | 288 | 43,34 |
| Ponto – 2 | 10:10 | 21 | 7,6 | 8 | 19,5 | 140 | 40,2 |
| Ponto – 3 | 13:50 | 26 | 7,5 | 9,4 | 50,7 | 164 | 43,11 |
| Ponto – 4 | 14:50 | 24 | 7,2 | 9,2 | 80 | 184 | 38,7 |
| Ponto – 5 | 15:50 | 24 | 7,3 | 8,2 | 14,5 | 188 | 39,94 |

Através dos resultados mostrados na Tabela 03 pode se verificar algumas questões importantes no monitoramento da água. Por exemplo, o pH da água, nos rios, pode ser influenciado por diversos fatores como o a temperatura, a quantidade de

matéria orgânica disponível, do tipo de solo da região onde esse corpo de água está inserido, da precipitação pluviométrica, dentre outros. Os níveis de pH observados mantiveram-se dentro do exigido pela Resolução CONAMA n° 357, que fixa valores entre 6 e 9, com exceção do ponto 2 da segunda coleta. Isso pode estar relacionado à acidez do solo, visto que o lugar em questão é a nascente do rio, e não sofre uma grande influência dos demais fatores que podem alterar o pH.

O oxigênio dissolvido na água (OD) é um parâmetro físico-químico muito importante, pois além da grande maioria dos organismos terem seu metabolismo relacionado a esse elemento, o oxigênio também pode influenciar nos processos de oxidação dos compostos inorgânicos presentes no corpo de água, por exemplo, o arsênio. Pode-se verificar a partir da quinta coluna que os valores de OD estão de acordo com a Resolução CONAMA n° 357, que estabelece valores não inferiores a 6 mg L⁻¹. Pode-se verificar, também, que a média da concentração do oxigênio dissolvido diminui significativamente a partir da terceira coleta. Fato esse que pode ser relacionado ao aumento das chuvas, pois a terceira, quarta e quinta coleta foram realizadas durante a estação chuvosa e a primeira e a segunda na estação de estiagem.

Pode se observar através da sexta coluna da Tabela 03 um grande aumento na média das medidas de turbidez, que também podem estar relacionados com o aumento das precipitações pluviométricas. A Resolução do CONAMA n° 357 estabelece valor de até 40 unidades nefelométrica de turbidez (UNT). Os sólidos totais também podem aumentar no período de altas precipitações pluviométricas, pois muitos detritos podem ser carregados para o rio através da água da chuva. Todos os valores encontrados estão dentro do padrão estabelecido pela Resolução CONAMA n° 357, de até 500 mg L⁻¹.

Não foi observada uma variação significativa na condutividade nas diferentes coletas. A referida Resolução não menciona o parâmetro condutividade, mas seu estudo pode indicar a existência de poluição no corpo de água, pois os íons presentes nos contaminantes podem aumentar a condutividade da água. Pode-se observar através da oitava coluna que esse parâmetro não sofre interferência com relação aos períodos de chuva ou seca, além de sugerir que o rio Dourados não se apresenta poluído.

5.2 Otimização do Sistema de Geração de Hidreto para determinação de As

Nessa etapa do trabalho foi estudada a concentração do HCl no carregador, a concentração do redutor borohidreto de sódio e o comprimento da bobina reacional, na formação do hidreto no sistema HG-AAS

5.2.1 Estudo da Influência da Concentração do Carregador

A concentração de HCl tem uma forte influência sobre a eficiência da geração de hidretos em uma dada concentração de NaBH_4 .^[40] Tem sido observado que a sensibilidade para As (III) varia muito pouco numa grande faixa de concentração ácida. Já a sensibilidade de As (V) só é obtida quando a concentração ácida varia entre 4,0 e 5,0 mol L⁻¹.^[45] Isto ocorre porque As (V) deve, primeiramente, ser reduzido a As (III), antes de formar AsH_3 . O potencial de redução para esta reação é dependente da cinética e do pH, pois cada espécie precisa estar protonada para formação do hidreto.

Inicialmente foi estudado o efeito da concentração de HCl no carregador, objetivando a melhor resposta no sistema HG-AAS. Para isso foi utilizado uma solução padrão de As (III) com concentração 10 $\mu\text{g L}^{-1}$. Foi realizada uma variação na concentração de HCl de 0 a 8,0 mol L⁻¹, sendo a concentração de NaBH_4 fixada em 1,0 % (m v⁻¹) e o comprimento da bobina reacional em 100 cm. Os resultados obtidos no estudo são apresentados na Figura 04.

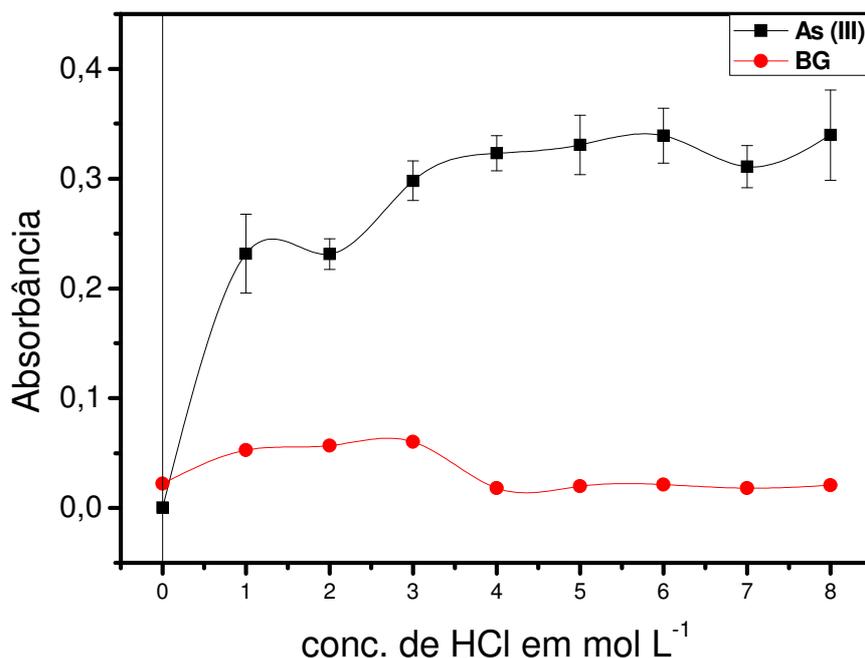


Figura – 04 Influência da concentração de HCl no sistema HG-AAS na determinação de As (III) com concentração de 10 µg L⁻¹

Com base nos resultados desse estudo, optou-se em fixar a concentração de 5,0 mol L⁻¹ de HCl para dar continuidade nos próximos estudos. Pois apresentou boa resposta no sinal de absorbância, em torno de 0,35. Foi observado também um pequeno desvio relativo, o que é imprescindível para determinações precisas de análise traço. Essa concentração elevada do carregador também servirá para as determinações de As (total)

5.2.2 Estudo da influência do comprimento da bobina reacional

O estudo da influência do comprimento da bobina de reação foi realizado para estudar a cinética da reação de formação da arsina, a partir de uma solução padrão de As (III) com concentração 10 µg L⁻¹.

É necessário que a reação seja completada dentro da bobina, antes de chegar ao separador gás-líquido, a fim de obter uma melhor resposta e menor desvio na leitura. A Figura 05 ilustra os resultados obtidos variando as bobinas de 10, 30, 50, 70 e 100 cm de comprimento. A concentração do carregador (HCl) em 5,0 mol L⁻¹ e a do

reductor (NaBH_4) em 1,0 % (m v^{-1}). Com base nos resultados obtidos nesse estudo, mostrado na Figura 05, selecionou-se para dar continuidade no próximo estudo o comprimento da bobina reacional de 50 cm, combinando-se a precisão e tempo de análise.

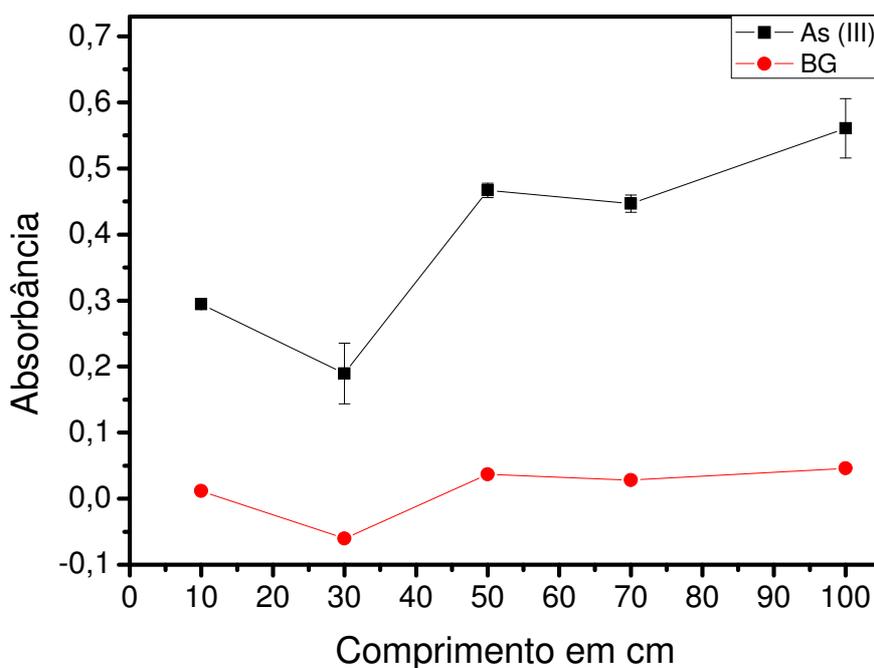


Figura – 05 Estudo da influência do comprimento da bobina reacional do sistema HG-AAS utilizando solução padrão de As (III) com concentração de $10 \mu\text{g L}^{-1}$

5.2.3 Estudo da influência da concentração do reductor (NaBH_4)

Foi realizado um estudo da concentração do reductor para avaliar a etapa de formação do hidreto de arsênio (AsH_3), utilizando uma solução padrão de As (III) com concentração $10 \mu\text{g L}^{-1}$. Esse estudo foi realizado fixando a concentração do HCl em $5,0 \text{ mol L}^{-1}$ e utilizando uma bobina reacional de 50,0 cm. O efeito da variação sob resposta da concentração de NaBH_4 foi estudada de 0 à 2,0 % (m v^{-1}). Os resultados obtidos são apresentados na Figura 06.

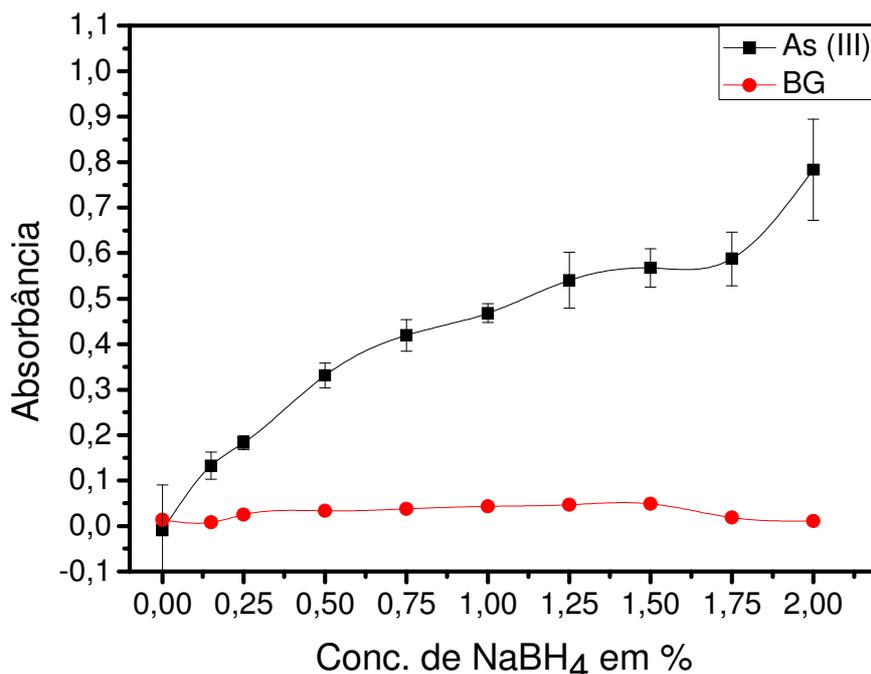


Figura – 06 Estudos do efeito da concentração do redutor do sistema HG-AAS utilizando solução padrão de As (III) com concentração de $10 \mu\text{g L}^{-1}$

Percebe-se com base nessa figura que mesmo em concentrações baixas de NaBH_4 como 0,15 e 0,25% (m v^{-1}) há formação de arsina, que são evidenciado pelos valores de absorbância, em torno de 0,15 à 0,20 na determinação de uma solução $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de As (III).

Embora os valores de absorbância sejam crescentes com o aumento da concentração do redutor, foi adotada a concentração do redutor em 0,15 % (m v^{-1}), na determinação seletiva de As (III), pois o As (V) pode formar hidreto em concentrações elevadas de HCl e de NaBH_4 .

Para provar que a espécie de As (V) pode formar arsina, mesmo sem etapa de pré-redução, com concentrações elevadas de HCl e NaBH_4 e conseqüentemente interferir na determinação seletiva de As (III). Foi realizada uma leitura, através do sistema HG-AAS, de uma solução padrão de As (V) com concentração de $10 \mu\text{g L}^{-1}$, com diferentes concentrações do carregador e do redutor, conforme ilustrado na Tabela 04. Os resultados obtidos com esse estudo são apresentados na Figura 07.

Tabela – 04 Estudo da formação de arsina a partir de uma solução padrão de As (V), $10 \mu\text{g L}^{-1}$, com algumas concentrações do redutor e duas do carregador, sem etapa de pré-redução

| Experimento | Conc. de NaBH_4 em $\%(\text{m v}^{-1})$ | Absorbância de As (V) | |
|-------------|---|----------------------------------|----------------------------------|
| | | Com HCl $5,0 \text{ mol L}^{-1}$ | Com HCl $2,5 \text{ mol L}^{-1}$ |
| 1 | 1,0 | 0,1657 | 0,0896 |
| 2 | 0,5 | 0,0406 | 0,0303 |
| 3 | 0,25 | 0,0126 | 0,0088 |
| 4 | 0,15 | 0,0005 | 0,0028 |

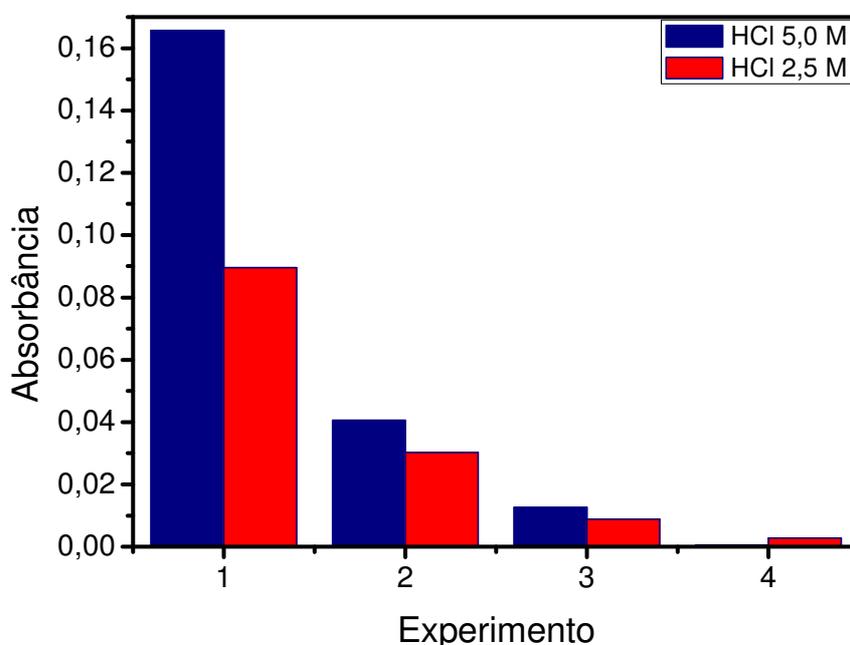


Figura – 07 Estudo da formação de hidreto a partir da espécie de As (V) sem etapa de pré-redução variando a concentração do carregador e do redutor

Pode-se observar no primeiro experimento que o As (V) forma arsina quando se utiliza concentrações elevadas de ácido e NaBH_4 , no sistema HG-AAS, como mostra a Figura 07. É possível perceber que essa formação depende tanto da concentração do NaBH_4 quanto do ácido, pois diminuindo a concentração do ácido pela metade o sinal analítico diminui na mesma proporção. Mantendo a concentração do ácido em $5,0 \text{ mol L}^{-1}$ e diminuindo a concentração de NaBH_4 para $0,5\% (\text{m v}^{-1})$ o sinal analítico diminui, aproximadamente, quatro vezes. Como pode ser visto no experimento dois. Isso

mostra que a formação do hidreto de arsênio é dependente desses dois fatores. Como a intenção, nessa etapa, é fazer que o As (V) não tenha resposta analítica, e conseqüentemente não comprometer a determinação do As (III), variou-se esses dois fatores até que nenhum sinal analítico fosse observado. Alcançou-se esse objetivo com as condições do experimento quatro, com 2,5 mol L⁻¹ de HCl e 0,15 % (m v⁻¹) de NaBH₄. A figura 07 mostra que a resposta analítica é menor para concentração do HCl 5,0 mol L⁻¹, mas adotou-se a concentração de 2,5 mol L⁻¹, porque o sinal obtido, com essa condição, é tão pequeno que pode ser atribuído a variação normal do equipamento e logo é desprezível, e também para diminuir o consumo de ácido.

5.3 Método proposto para determinação seletiva de As (III) por HG-AAS

A determinação seletiva de As (III) foi realizada com base na baixa cinética de reação do As(V) com uma concentração reduzida de NaBH₄. Comprovado através da Figura 07, que praticamente apenas o As (III) gera hidretos nestas condições. [70]

Foi realizado um estudo de contração com as duas espécies para ratificar que o As (V) não interfere na determinação seletiva do As (III). Esse estudo baseia-se na mistura de soluções padrões de As (III) e As (V), com concentração conhecidas. Os experimentos foram realizados mantendo-se constante a concentração de As (III) e variando a de As (V). Como mostrado na Tabela 05. Para verificar se as respostas mantinham-se constante. Os resultados obtidos com esse estudo são apresentados na Figura 08.

Tabela – 05 Estudo de concentrações utilizado para avaliar a interferência do As (V) na determinação seletiva do As (III)

| Experimento | Concentração em µg L ⁻¹ | | |
|-------------|------------------------------------|--------|------------|
| | As (III) | As (V) | As (total) |
| 1 | 10 | 00 | 10 |
| 2 | 10 | 02 | 12 |
| 3 | 10 | 06 | 16 |
| 4 | 10 | 10 | 20 |
| 5 | 00 | 10 | 10 |

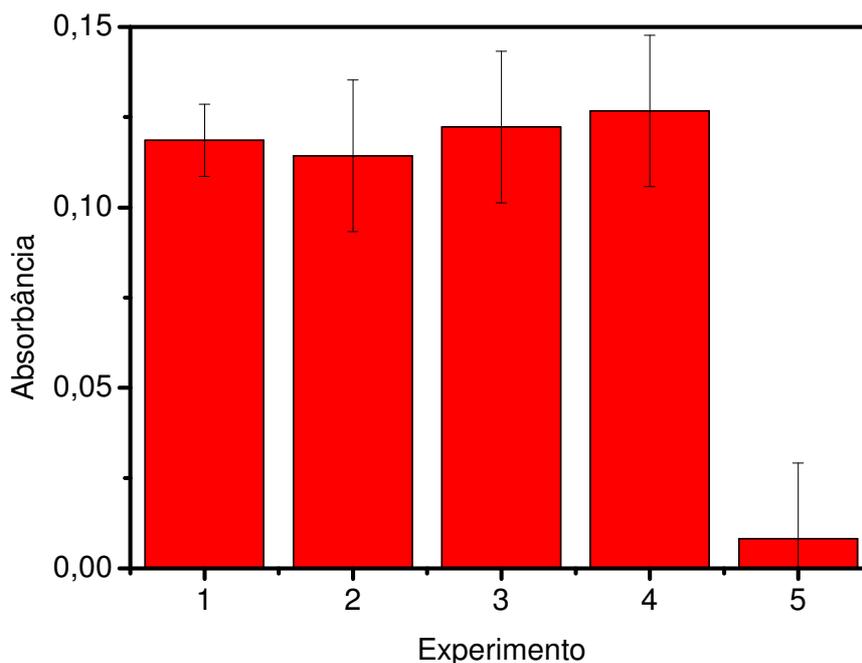


Figura – 08 Avaliação do sistema de geração de hidreto para diferentes espécies redox de As, sem etapa de pré-redução. As soluções de 01 a 04 são quatro mistura das duas espécies, com a mesma concentração de As (III) e com diferentes concentrações de As (V). A solução 05 contém somente a espécie mais oxidada

Pode se observar através da Figura 08 que os experimentos de 1 a 4 mantiveram-se , praticamente, constantes. Independente da quantidade de As (V) presente na mistura. No experimento 4 existe a mesma quantidade de As (III) e As (V), ou seja, o dobro da concentração de As (total) com relação ao experimento 1. Embora haja essa diferença nas concentrações, a resposta analítica manteve-se constante. No experimento 5 não foi observado uma resposta analítica, significativa, que era esperado pois esse experimento baseia-se na leitura, de uma solução que contém somente As(V), em uma concentração de $10 \mu\text{g L}^{-1}$. O pequeno sinal analítico observado nesse experimento é semelhante ao sinal do branco como pode ser visualizado na Figura 08. Nos demais experimentos foram verificados uma pequena variação no sinal analítico, muito próxima a variação instrumental do equipamento.

Pode-se constatar a partir desse estudo que As (V), em baixas concentrações, não forma hidreto sob as condições adotadas e não interfere na determinação do As (III), proporcionando seletividade na determinação dessa espécie.

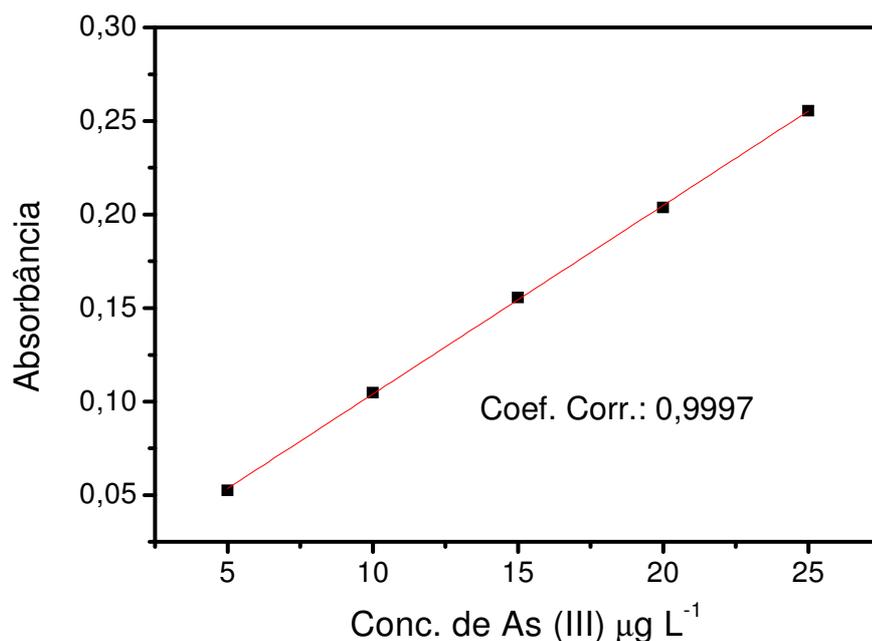


Figura – 09 Curva analítica do As (III), sem pré-redução, utilizando como carregador HCl 2,5 mol L⁻¹ e redutor 0,15% (m v⁻¹) de NaBH₄. Coeficiente de correlação = 0,9997; coeficiente angular = 0,00304 ± 0,00127; coeficiente linear = 0,01009 ± 7,6x10⁻⁵

A Curva analítica para As (III) foi construída com concentração de solução padrão 05, 10, 15, 20 e 25 µg L⁻¹, sem etapa de pré-redução, e calculado seu coeficiente de correlação, como mostra a Figura 09. Observa-se uma linearidade adequada no intervalo entre 5 e 25 µg L⁻¹.

5.4 Metodologia proposta para determinação de As (total) por HG-AAS

A escolha de um redutor adequado para reduzir o As (V), antes da formação da arsina, é decisivo para conseguir resultados precisos e quantitativos na especiação de arsênio. Alguns critérios de seleção devem ser atendidos, tais como: (a) a conversão de As (V) em As (III) deve ser rápida e quantitativa; (b) a reação ser seletiva, outras espécies de arsênio (AsB, DMA, MMA, etc) não devem ser oxidadas nem reduzidas à As (III) [20]. Esses fatores tornam possível a determinação do As (V) pela diferença de concentração do As (total) pelo As (III). [8, 45, 48, 59]

Foi realizado um estudo de concentração para avaliar a conversão do As (V) em As (III) utilizando um agente pré-redutor. O agente utilizado nesse trabalho é o ácido iodídrico, formado a partir de uma solução de HCl 3,5 mol L⁻¹ com 1,0% (m v⁻¹) de KI. A reação de formação do ácido iodídrico (HI) é representada pela equação 4.



A rota de redução do As (V) em As (III) pode ser representada pela equação a seguir.



Foi realizado um estudo de contração com uma mistura das duas espécies para avaliar a etapa de pré-redução. Essa etapa consiste na redução do As (V) para As (III), anteriormente a etapa de formação da arsina. Terminado a pré-redução é realizado a determinação do As (total) no sistema HG-AAS, utilizando como carregador HCl 5,0 mol L⁻¹ e NaBH₄ 0,25 % (m v⁻¹) como redutor na formação do hidreto.

Para esse estudo foram realizados seis experimentos, cada experimento consiste no preparo de uma solução com concentração conhecidas de As (III) e As (V), de modo que a concentração de As (total) seja 10 µg L⁻¹. Como indicado na Tabela 06. O primeiro experimento é uma solução que contém somente de As (III) com uma concentração de 10 µg L⁻¹, utilizada para verificar se há alteração no seu estado de oxidação. Os resultados desse estudo são apresentados na Figura 10.

Tabela – 06 Estudo de concentrações para avaliar a redução do As (V), na etapa de pré-redução

| Experimento | Concentração em µg L ⁻¹ | | |
|-------------|------------------------------------|--------|------------|
| | As (III) | As (V) | As (total) |
| 1 | 10 | 00 | 10 |
| 2 | 08 | 02 | 10 |
| 3 | 06 | 04 | 10 |
| 4 | 04 | 06 | 10 |
| 5 | 02 | 08 | 10 |
| 6 | 00 | 10 | 10 |

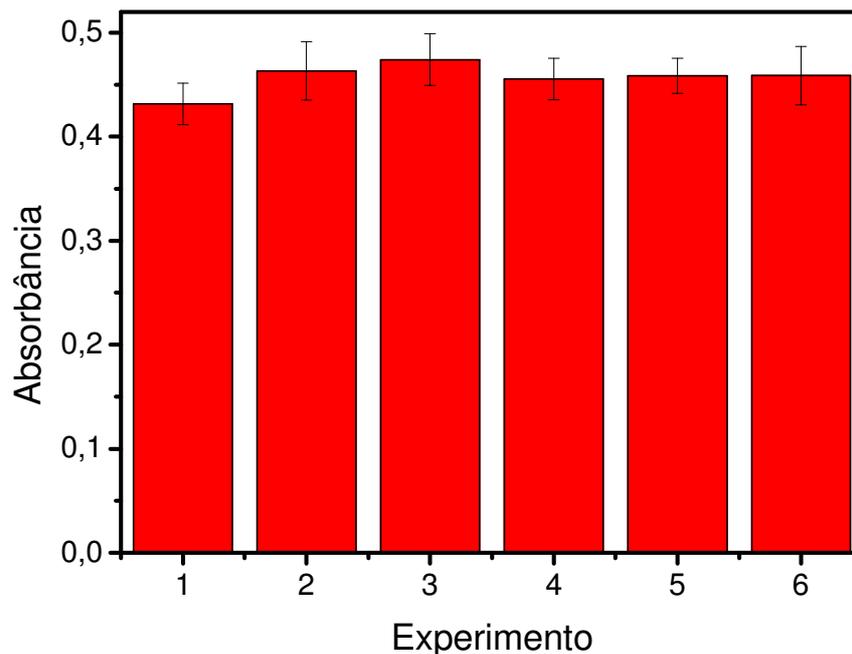


Figura – 10 Estudo da conversão do As (V) em As (III) com uso de uma solução pré-redutora de HCl 3,5 mol L⁻¹ e KI 1,0% (m v⁻¹), previamente a formação de hidreto

Pode se observar através da Figura 10 que todos os experimentos obtiveram uma resposta analítica semelhante. O que indica que o agente pré-redutor utilizado é adequado e está em concentração suficiente para reduzir o As (V) a As (III), independente da concentração dessa espécie mais oxidada, presente na mistura. O que torna possível a determinação do As (total) sob as condições adotadas no sistema no HG-AAS.

Foi realizado um exame de linearidade dessa metodologia na determinação do As (total), da mesma forma como para a determinação seletiva de As (III), construindo-se uma curva analítica com concentração de 02, 04, 06, 08 e 10 µg L⁻¹ de As(V). A curva analítica é apresentada na figura 10.

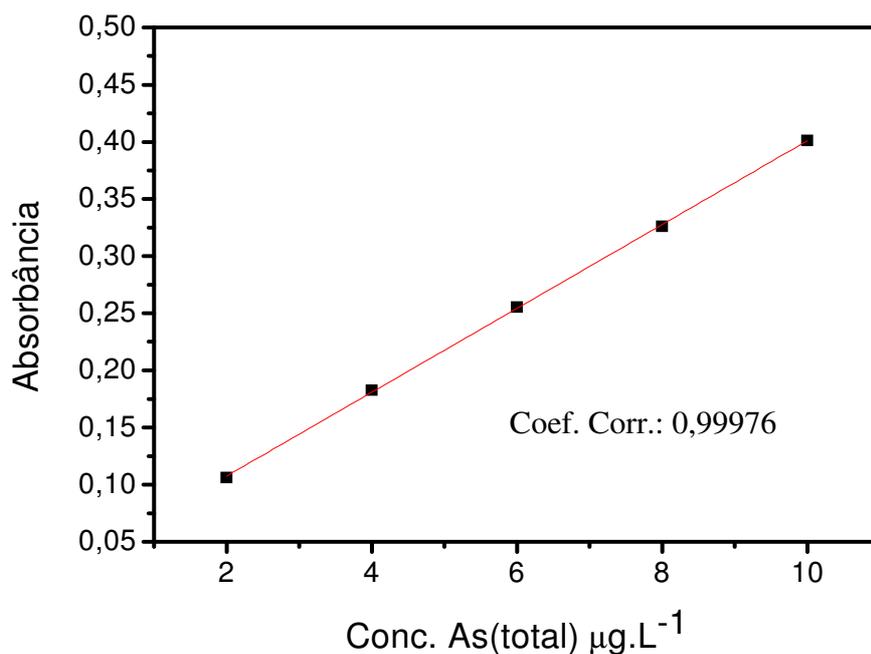


Figura – 11 Curva de calibração do As (total) com uso de uma solução pré-redutora, KI 1,0 % (m v^{-1}) em meio de HCl $3,5 \text{ mol L}^{-1}$, previamente a formação de hidreto. Coeficiente de correlação = 0,99976; coeficiente angular = $0,03411 \pm 0,00187$; coeficiente linear $0,03669 \pm 2,8 \times 10^{-4}$

Observa-se, através da Figura 10, uma linearidade adequada no intervalo entre 2 e $10 \mu\text{g L}^{-1}$.

5.5 Especificação redox em amostras de água do rio Dourados

Através das medidas de linearidades, foram calculados os limites de detecção do método, por meio da equação 06.

$$LD = \frac{3 \text{ sd}}{\text{ca}} \quad (\text{Eq. 06})$$

LD é o limite de detecção;

Sd é o desvio padrão de doze (12) medidas do branco;

ca é o coeficiente angular da reta de calibração

O método analítico proposto para a determinação seletiva das espécies As (III) e As (total) em água obteve limites de detecção de $0,31$ e $0,092 \mu\text{g L}^{-1}$,

respectivamente. Esses resultados demonstram que esse método é suficientemente sensível para detectar e quantificar As em nível de traço na amostra.

Os resultados da determinação seletiva do As (III) e As (total) nas vinte e cinco (25) amostras de água do rio Dourados, correspondente aos cinco pontos de coleta e as cinco coletas, estão abaixo do limite de detecção do método proposto.

5.5.1 Avaliação da precisão e exatidão do método proposto para a especificação redox nas amostras de água.

Uma avaliação do método foi realizada por meio de estudos de adição/recuperação nas amostras. Esse método consiste na adição, dos padrões de As (III) ou As (V), com as espécies em análise. Após a adição de padrão calcula-se seu Fator de Recuperação, (que ajuda a esclarecer questões que podem surgir como: o analito está integrado ou interagindo com o restante da amostra? Que ações possuem o solvente ou a mudança do caráter ácido-base sobre a amostra ou padrão, durante o processo de extração? ^[71]) que indica a interferência da matriz na amostra, ou perda, ou transformação, do analito no processo de extração.

A Tabela 07 apresenta os resultados da adição/recuperação das espécies As (III) e As (V), nas amostras de água do rio Dourados.

Tabela – 07 Recuperação do As (III) e As (V) nas amostras de água do rio Dourados

| Amostra | Conc. adicionada ($\mu\text{g L}^{-1}$) | | Conc. Encontrada ($\mu\text{g L}^{-1}$) (média \pm D.P., n=3) | | Recuperação em % | |
|------------------|--|----------|---|------------------|------------------|----------|
| | As III | As total | As III | As total | As III | As total |
| 1ª Coleta | | | | | | |
| Ponto 1 | 10 | 10 | 8,51 \pm 0,01 | 9,39 \pm 0,04 | 85,1 | 93,9 |
| Ponto 2 | 10 | 10 | 9,46 \pm 0,02 | 9,13 \pm 0,01 | 94,6 | 91,3 |
| Ponto 3 | 10 | 10 | -----* | 8,88 \pm 0,07 | -----* | 88,8 |
| Ponto 4 | 10 | 10 | 9,27 \pm 0,04 | 9,37 \pm 0,02 | 92,7 | 93,7 |
| Ponto 5 | 10 | 10 | 9,53 \pm 0,03 | 9,29 \pm 0,05 | 95,3 | 92,9 |
| 2ª Coleta | | | | | | |
| Ponto 1 | 10 | 10 | 8,47 \pm 0,08 | 9,17 \pm 0,02 | 87,7 | 91,7 |
| Ponto 2 | 10 | 10 | 10,04 \pm 0,01 | 9,28 \pm 0,08 | 100,4 | 92,8 |
| Ponto 3 | 10 | 10 | 10,26 \pm 0,01 | 9,22 \pm 0,01 | 102,6 | 92,2 |
| Ponto 4 | 10 | 10 | 9,65 \pm 0,03 | 9,18 \pm 0,03 | 96,5 | 91,8 |
| Ponto 5 | 10 | 10 | 10,08 \pm 0,01 | 9,58 \pm 0,05 | 100,8 | 95,8 |
| 3ª Coleta | | | | | | |
| Ponto 1 | 10 | 10 | 8,09 \pm 0,03 | 8,87 \pm 0,02 | 80,9 | 88,7 |
| Ponto 2 | 10 | 10 | 7,93 \pm 0,03 | 9,38 \pm 0,10 | 79,3 | 93,8 |
| Ponto 3 | 10 | 10 | 7,96 \pm 0,05 | 8,75 \pm 0,05 | 79,6 | 87,5 |
| Ponto 4 | 10 | 10 | 7,28 \pm 0,05 | 9,03 \pm 0,02 | 72,8 | 90,3 |
| Ponto 5 | 10 | 10 | 8,01 \pm 0,05 | 8,97 \pm 0,02 | 80,1 | 89,7 |
| 4ª Coleta | | | | | | |
| Ponto 1 | 10 | 10 | 9,61 \pm 0,03 | 10,06 \pm 0,02 | 96,1 | 100,6 |
| Ponto 2 | 10 | 10 | 9,92 \pm 0,04 | 9,75 \pm 0,02 | 99,2 | 97,5 |
| Ponto 3 | 10 | 10 | 5,52 \pm 0,04 | 8,29 \pm 0,06 | 55,2 | 82,9 |
| Ponto 4 | 10 | 10 | 7,69 \pm 0,08 | 9,10 \pm 0,06 | 76,9 | 91,0 |
| Ponto 5 | 10 | 10 | 7,71 \pm 0,05 | 8,72 \pm 0,05 | 77,1 | 87,2 |
| 5ª Coleta | | | | | | |
| Ponto 1 | 10 | 10 | 8,86 \pm 0,03 | 8,05 \pm 0,08 | 88,6 | 80,5 |
| Ponto 2 | 10 | 10 | 97,6 \pm 0,05 | 9,41 \pm 0,02 | 97,6 | 94,4 |
| Ponto 3 | 10 | 10 | 8,16 \pm 0,04 | 8,71 \pm 0,03 | 81,6 | 87,1 |
| Ponto 4 | 10 | 10 | 10,33 \pm 0,01 | 9,61 \pm 0,07 | 103,3 | 96,1 |
| Ponto 5 | 10 | 10 | 7,81 \pm 0,04 | 10,4 \pm 0,01 | 78,1 | 104,0 |
| 6ª Coleta | | | | | | |
| Ponto 1 | 10 | 10 | 8,80 \pm 0,04 | 9,27 \pm 0,01 | 88,0 | 92,7 |
| Ponto 2 | 10 | 10 | 10,43 \pm 0,04 | 10,04 \pm 0,02 | 104,3 | 100,4 |
| Ponto 3 | 10 | 10 | 10,03 \pm 0,03 | 9,41 \pm 0,02 | 100,3 | 94,1 |
| Ponto 4 | 10 | 10 | 10,38 \pm 0,01 | 9,88 \pm 0,02 | 103,8 | 98,8 |
| Ponto 5 | 10 | 10 | 11,38 \pm 0,01 | 9,52 \pm 0,02 | 113,8 | 95,2 |

Nota: Limite de detecção na determinação seletiva de As (III) e As (total) por HG-AAS foi de 0,31 e 0,092 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. (média \pm D.P., n=3)

* Não foi possível determinar As (III) do ponto 3 da primeira coleta devido a um perda de amostra na etapa de armazenamento.

Pode se verificar através da tabela 07 que o método mostrou-se eficiente, sensível, preciso e reprodutível, pois a maioria das amostras, aproximadamente 90 %, alcançou fatores de recuperação aceitáveis.

5.6 Especificação redox em amostras de solo e sedimento

Para a determinação de As (III) e As (total) em amostras de solo e sedimento foi realizado um estudo das soluções extratoras. Foram testadas seis soluções extratoras diferentes, encontradas na literatura. Esse estudo foi realizado com a mesma amostra para todas as soluções extratoras. As soluções são: Ácido Fosfórico (H_3PO_4) $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, Ácido Clorídrico (HCl) $6,0 \text{ mol L}^{-1}$, Ácido Acético (CH_3COOH) $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, Ácido Cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, Ácido Salicílico ($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$) saturado 0,2% (m v⁻¹) e uma mistura metanol:água 1:1 seguindo a metodologia descrita no subtítulo 3.4.2, no 4º§.

Os resultados obtidos com as soluções extratoras são ilustrados na tabela 08.

Tabela – 08 Estudo das soluções extratoras para especificação redox de As em amostras de solo e sedimento

| Solução extratora | Recuperação em % | |
|---|------------------|------------|
| | As (III) | As (total) |
| Ácido Fosfórico – $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ | 0,0 | 100,4 |
| Ácido Clorídrico – $6,0 \text{ mol L}^{-1}$ | 0,0 | 55,4 |
| Ácido Acético – $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ | 0,0 | 0,0 |
| Ácido Cítrico – $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ | 0,0 | 18 |
| Ácido Salicílico saturado – 0,2% (m v ⁻¹) | 0,0 | 0,0 |
| Metanol:Água – 1:1 | 0,0 | 0,5 |

Percebe-se, através dessa tabela, que a solução extratora de ácido clorídrico $6,0 \text{ mol L}^{-1}$ conseguiu extrair uma parte dos compostos de arsênio da amostra e apenas o ácido fosfórico conseguiu realizar essa extração efetivamente. Com base nesses resultados optou-se por essas duas soluções para realizar as extrações nas demais amostras. Segundo Manyes,^[72] Fe, Mn e Al desempenham um papel importante na adsorção de arsênio nos solos. Portanto os rendimentos da extração podem ser dependentes da composição do solo ou sedimento

As Tabelas 09 e 10 mostram os resultados na determinação seletiva do As (III) e As (total) para as amostras de solo e sedimento coletadas no rio Dourados extraídas com ácido fosfórico e ácido clorídrico, respectivamente.

Tabela – 09 Determinação de As (III) e As (V) no solo e sedimento extraído com H₃PO₄ 1,0 mol L⁻¹

| Amostras de Solo | Conc. encontrada (mg Kg ⁻¹) | | As Total |
|-----------------------|---|----------------|----------------|
| | As III | As V | |
| Ponto 1 | < LD | < LD | < LD |
| Ponto 2 | < LD | < LD | < LD |
| Ponto 3 | < LD | 0, 418 ± 0,060 | 0, 418 ± 0,060 |
| Ponto 4 | < LD | < LD | < LD |
| Ponto 5 | < LD | < LD | < LD |
| Amostras de Sedimento | As III | As V | < LD |
| Ponto 1 | < LD | < LD | < LD |
| Ponto 2 | < LD | < LD | < LD |
| Ponto 3 | < LD | 0, 238 ± 0,007 | 2,38 ± 0,007 |
| Ponto 4 | < LD | < LD | < LD |
| Ponto 5 | < LD | 0, 574 ± 0,034 | 5,74 ± 0,034 |

Nota: Limite de detecção na determinação seletiva de As (III) e As (total) por HG-AAS, no solo e sedimento, extraídos com H₃PO₄ 1,0 mol L⁻¹ foi de 0,048 e 0, 043 mg L⁻¹, respectivamente. (média ± D.P., n=3).

Tabela 10 Determinação de As (III) e As (V) no solo e sedimento extraído com HCl 6,0 mol L⁻¹

| Amostras de Solo | Conc. Encontrada (mg Kg ⁻¹) | | As Total |
|-----------------------|---|---------------|---------------|
| | As III | As V | |
| Ponto 1 | < LD | 0,176 ± 0,070 | 0,176 ± 0,070 |
| Ponto 2 | < LD | < LD | < LD |
| Ponto 3 | < LD | 0,094 ± 0,011 | 0,094 ± 0,011 |
| Ponto 4 | < LD | < LD | < LD |
| Ponto 5 | < LD | < LD | < LD |
| Amostras de Sedimento | As III | As V | As Total |
| Ponto 1 | < LD | < LD | < LD |
| Ponto 2 | < LD | < LD | < LD |
| Ponto 3 | < LD | < LD | < LD |
| Ponto 4 | < LD | < LD | < LD |
| Ponto 5 | < LD | < LD | < LD |

Nota: Limite de detecção na determinação seletiva de As (III) e As (total) por HG-AAS, no solo e sedimento, extraídos com HCl 6,0 mol L⁻¹ foi de 0,158 e 0,021 mg L⁻¹, respectivamente. (média ± D.P., n=3).

Foi observado somente a presença de As (V) no extrato de algumas amostras de solo e sedimento analisadas. A presença da espécie mais oxidada é esperado em solos aerados, independentemente da estado redox do elemento na rocha original. ^[8]

5.6.1 Avaliação da precisão e exatidão do método proposto para a especificação redox nas amostras de solo e sedimentos.

Da mesma forma que foi realizada a extração com duas soluções extratoras na determinação do As (III) e As (total) no solo e sedimento, repetiu-se essas duas soluções na extração das espécies de As na etapa de adição/recuperação nas amostras. Os resultados da adição/recuperação das espécies de As extraídos com ácido fosfórico e ácido clorídrico são apresentados nas Tabelas 11 e 12, respectivamente.

Tabela – 11 Extração e recuperação de As (III) e As (total) no solo e sedimento extraído com H_3PO_4 1,0 mol L⁻¹

| Amostra | Conc. adic. (mg kg ⁻¹) | | Conc. encontrada (mg kg ⁻¹) | | Recuperação em % | |
|-------------------|---------------------------------------|---------------|--|--------------|------------------|------------|
| | As(III) | As (total) | As (III) | As (V) | As (III) | As (total) |
| Amostra solo | | | | | | |
| Ponto 1 | 10 | 10 | < LD | 10,04 ± 0,14 | 0,0 | 100,4 |
| Ponto 2 | 10 | 10 | < LD | 8,27 ± 0,03 | 0,0 | 82,7 |
| Ponto 3 | 10 | 10 | < LD | 10,67 ± 0,01 | 0,0 | 106,7 |
| Ponto 4 | 10 | 10 | < LD | 9,17 ± 0,04 | 0,0 | 91,7 |
| Ponto 5 | 10 | 10 | < LD | 7,79 ± 0,02 | 0,0 | 77,9 |
| Amostra Sedimento | | | | | | |
| Ponto 1 | 10 | 10 | < LD | 8,05 ± 0,02 | 0,0 | 80,5 |
| Ponto 2 | 10 | 10 | < LD | 9,31 ± 0,14 | 0,0 | 93,1 |
| Ponto 3 | 10 | 10 | < LD | 11,37 ± 0,08 | 0,0 | 113,7 |
| Ponto 4 | 10 | 10 | < LD | 7,76 ± 0,05 | 0,0 | 77,6 |
| Ponto 5 | 10 | 10 | < LD | 11,17 ± 0,01 | 0,0 | 111,7 |

Tabela – 12 Extração e recuperação de As (III) e As (V) no solo e sedimento extraído com HCl 6,0 mol L⁻¹

| Amostra | Conc. Adicionada (mg kg ⁻¹) | | Conc. Encontrada (mg kg ⁻¹) | | Recuperação em % | |
|--------------------------|---|--------|---|-------------|------------------|----------|
| | As (III) | As (V) | As (III) | As total | As (III) | As total |
| Amostra solo | | | | | | |
| Ponto 1 | 10 | 10 | < LD | 5,54 ± 0,02 | 0,0 | 55,4 |
| Ponto 2 | 10 | 10 | < LD | 6,89 ± 0,05 | 0,0 | 68,9 |
| Ponto 3 | 10 | 10 | < LD | 4,87 ± 0,01 | 0,0 | 48,7 |
| Ponto 4 | 10 | 10 | < LD | 4,89 ± 0,10 | 0,0 | 48,9 |
| Ponto 5 | 10 | 10 | < LD | 8,17 ± 0,03 | 0,0 | 81,7 |
| Amostra Sedimento | | | | | | |
| Ponto 1 | 10 | 10 | < LD | 6,08 ± 0,03 | 0,0 | 60,8 |
| Ponto 2 | 10 | 10 | < LD | 4,83 ± 0,05 | 0,0 | 48,3 |
| Ponto 3 | 10 | 10 | < LD | 6,27 ± 0,12 | 0,0 | 62,7 |
| Ponto 4 | 10 | 10 | < LD | 6,76 ± 0,02 | 0,0 | 67,6 |
| Ponto 5 | 10 | 10 | < LD | 8,90 ± 0,22 | 0,0 | 89,0 |

Com base nas tabelas 11 e 12, percebe-se que a extração realizada com ácido fosfórico foi mais eficiente do que a realizada com o ácido clorídrico. Na primeira, as recuperações ficaram próximas de 100% na maior parte das amostras. O mesmo não aconteceu com as extrações com ácido clorídrico, pois uma parte das amostras obteve recuperação inferior a 50% e o restante, em torno de 60%. Valores aquém dos obtidos com outra solução extratora.

5.7 Comparações dos resultados das análises de água entre HG-AAS e GF-AAS

Foi realizada uma comparação dos resultados obtidos com o sistema HG-AAS utilizando um outro método analítico. Para esse objetivo foi escolhido a técnica de absorção atômica em forno de grafite (GF-AAS). Com a finalidade de confirmar os resultados obtidos com os dois sistemas.

O limite de detecção obtido com essa técnica foi de $0,308 \pm 0,019 \text{ mg kg}^{-1}$, calculado por meio da equação 6. Da mesma maneira que nas análises por HG-AAS a concentração de As nas amostras de água, coletadas no rio Dourados, ficou abaixo do limite de detecção.

5.8 Comparações dos resultados das análises de solo e sedimento entre HG-AAS e GF-AAS

Para as amostras de solo e sedimento também foi realizado uma comparação dos resultados por outro método analítico. A tabela 13 mostra os resultados obtidos nas determinações de As nesse tipo de amostra, pela técnica de GF-AAS.

Tabela – 13 Determinação de As por GF-AAS nas amostras de solo e sedimento extraídas com H_3PO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$

| Amostras de Solo | Concentração em (mg kg^{-1}) |
|-----------------------|---|
| | As (total) |
| Ponto 1 | <LD |
| Ponto 2 | < LD |
| Ponto 3 | $0,484 \pm 0,092$ |
| Ponto 4 | < LD |
| Ponto 5 | < LD |
| Amostras de Sedimento | As Total |
| Ponto 1 | < LD |
| Ponto 2 | < LD |
| Ponto 3 | < LD |
| Ponto 4 | < LD |
| Ponto 5 | $0,498 \pm 0,103$ |

Nota: Limite de detecção na determinação de As (total) por GF-AAS, no solo e sedimento, extraídos com H_3PO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, foi de $0,321 \pm 0,028 \text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente. (média \pm D.P., n=3).

Pode-se observar que os resultados mostrados na Tabela 13 são semelhantes aos resultados obtidos no sistema HG-AAS, extraído com a solução de ácido fosfórico $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, conforme apresentado na Tabela 09. Com exceção do ponto 3 que não é detectado na técnica de GF-AAS, pois sua concentração está abaixo do limite de detecção dessa técnica. Foi realizada uma comparação entre as médias de duas amostras através do teste T, com nível de confiança de 95%, para verificar se os

resultados do método por HG-AAS é estatisticamente iguais às determinações obtidas pelo método GF-AAS. ($t_{\text{calculado}} = 1,24$ e $t_{\text{tabelado}} = 2,77$).

Todos os digeridos apresentaram concentração de As (total) abaixo do LD, com exceção do ponto 3 nas amostras de solo e do ponto 5 de sedimento, considerando a diluição de 10 vezes, e o LD foi de $0,321 \pm 0,028 \text{ mg kg}^{-1}$, calculado por meio da equação 6.

6. Conclusões

A determinação seletiva de As (III) é muito simples de ser executada, pois não é necessário o uso de agente pré-redutor. Já, para a determinação de As (total) é necessária uma etapa de pré-redução a fim de reduzir o As (V) a As (III), uma vez que As (V) possui uma baixa cinética na reação com NaBH_4 .

Com base nos resultados obtidos pelo método proposto conclui-se que não há contaminação de Arsênio no rio Dourados, nem de origem antropogênica nem natural. Nenhuma amostra de água, solo ou sedimento apresentou concentração de As (total) acima de $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$ limite estabelecido pelo conselho nacional de meio ambiente (CONAMA), para essa classe de água.

Seis procedimentos de extração foram estudados para avaliar o melhor preparo de amostras para a especiação redox de As em solo e no sedimento, mas somente ácido fosfórico e clorídrico apresentaram bons resultados. O ácido fosfórico e clorídrico foram utilizados para extrair as espécies de arsênio do solo baseado na reação de troca iônica entre as espécies de fosfato, ou cloreto, e de arsênio. ^[66] A solução extratora mais eficiente foi H_3PO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, pois aproximadamente todas as amostras alcançaram bons valores de recuperação, ao redor de 100%.

A estabilidade do As (III) e As (V), durante a extração foi avaliada. Nas amostras de água obtiveram-se bons níveis de recuperação para as duas espécies. Já nas amostras de solo e sedimento, o mesmo não ocorreu, pois não foi possível recuperar a espécie de As (III) adicionada na amostra, em nenhum dos dois processos de extração adotado. No entanto, a recuperação do As (total) impetrou bons resultados na extração realizada com ácido fosfórico. O que nos indica que nas amostras de solo e sedimento a espécie de As (III) oxidou a As (V). Possivelmente isso ocorreu devido ao emprego de espécies ácidas, acarretando em uma interferência no processo de extração, visto que nenhum sinal foi obtido para essa espécie na sua determinação.

Foi determinada a concentração de As em nível de traço em pelo menos três amostras, na técnica proposta neste trabalho. Na técnica utilizada para comparar os resultados foi determinado em apenas duas, o que é compreensível, pois o limite de detecção do sistema HG-AAS é mais baixo do que na técnica de GF-AAS. Foram

verificados valores de As bem próximos para as duas técnicas, no ponto 3 nas amostras de solo e no ponto 5 de sedimento.

Conclui-se que o sistema HG-AAS proposto neste trabalho alcançou seus objetivos, pois se mostrou sensível, preciso, econômico, reproduzível, robusto e linear nas faixas de concentração adotadas, sendo adequado para especificação redox de As, em nível traço, em amostras ambientais de água. Além da determinação de As (total) em amostras de solo e sedimento.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. TIAN, Y., et al., *Arsenic speciation with gradient hydride generation interfacing liquid chromatography and atomic absorption spectrometry*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2010. **25**(1): p. 48-54.
2. MIR, K.A., et al., *Extraction and speciation of arsenic in plants grown on arsenic contaminated soils*. Talanta, 2007. **72**(4): p. 1507-1518.
3. MANDAL, B.K. e K.T. SUZUKI, *Arsenic round the world: a review*. Talanta, 2002. **58**(1): p. 201-235.
4. PILAU, J.E., *Desenvolvimento de novas metodologias para a especiação de arsênio em águas e matrizes salinas empregando voltametria adsortiva de redissolução catódica*, in *Centro de Ciências Naturais e Exatas*. 2005, Universidade Federal de Santa Maria: Santa Maria - RS. p. 97.
5. SUR, R., J. BEGEROW, E L. DUNEMANN, *Determination of arsenic species in human urine using HPLC with on-line photooxidation or microwave-assisted oxidation combined with flow-injection HG-AAS*. Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 1999. **363**(5-6): p. 526-530.
6. GONG, Z., et al., *Arsenic speciation analysis*. Talanta, 2002. **58**(1): p. 77-96.
7. MORETTO, L.A. E S. CADORE, *Determination of Arsenic in Food Samples by Hydride Generation – Atomic Absorption Spectrometry*. Microchimica Acta, 2004. **146**(3): p. 239-244.
8. FILLOL, C., et al., *Does arsenic in soil contribute to arsenic urinary concentrations in a French population living in a naturally arsenic contaminated area?* Science of the Total Environment, 2010. **408**(23): p. 6011-6016.
9. LEE, J.D., *Química inorgânica não tão concisa*. 5° ed. 2000, São Paulo - SP: Edgard Blücher Ltda. 527.
10. DUARTE, F.A., *Determinação de espécies de Arsênio por LC-ICP-MS*, in *Centro de Ciências Naturais e Exatas*. 2006, Universidade Federal de Santa Maria: Santa Maria - RS. p. 90.

11. SUZUKI, K.T., *Metabolomics of selenium : Se metabolites based on speciation studies*. Journal of Health Science, 2005. **51**(2): p. 107-114.
12. DAMKROGER, G., M. Grote, and E. Janssen, *Comparison of sample digestion procedures for the determination of arsenic in certified marine samples using the FI-HG-AAS technique*. Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 1997. **357**(7): p. 817-821.
13. BRYSZEWKA, M.A., et al., *Evaluation of arsenic biotransformation by Iberian green frog during metamorphosis*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2011. **26**(1): p. 178-186.
14. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Diário Oficial da União, Brasília, nº 53, Seção 1, páginas 58-63, 18 de março de 2005.
15. PROCÓPIO, S.O., et al., *Efeitos do volume de calda de aplicação e adição de surfatantes organossiliconados na eficiência do MSMA no controle de tiririca*. Planta Daninha, 2002. **20**: p. 141-146.
16. CORREIA, C.S.H., *Contribuição para análise da presença de arsênio em águas de abastecimento e sua remoção por precipitação química*, in *Departamento de ciências e engenharia do ambiente*. 2008, Universidade Nova de Lisboa: Monte da caparica. p. 138.
17. GONZALVEZ, L.M.A., et al., *On-line microwave oxidation for the determination of organoarsenic compounds by high-performance liquid chromatography-hydride generation atomic absorption spectrometry*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 1994. **9**(3): p. 291-295.
18. CHATTERJEE, A., et al., *Arsenic in ground water in six districts of West Bengal, India: the biggest arsenic calamity in the world. Part I. Arsenic species in drinking water and urine of the affected people*. Analyst, 1995. **120**(3): p. 643-650.
19. HE, B., JIANG, G.B., XU, E.X.B., *Arsenic speciation based on ion exchange high-performance liquid chromatography hyphenated with hydride generation atomic fluorescence and on-line UV photo oxidation*. Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 2000. **368**(8): p. 803-808.

20. WEI, X.Y., C.A.S. BRORCKHOFF-, and J.T. Creed, *Application of sample pre-oxidation of arsenite in human urine prior to speciation via on-line photo-oxidation with membrane hydride generation and ICP-MS detection*. *Analyst*, 2000. **125**(6): p. 1215-1220.
21. SHARAIM, A., CHISWELL, B., e OLSZOWY, H. *Speciation of arsenic by hydride generation-atomic absorption spectrometry (HG-AAS) in hydrochloric acid reaction medium*. *Talanta*, 1999. **50**(5): p. 1109-1127.
22. MUSILI, S. e MATOUSEK, T. *On-line pre-reduction of pentavalent arsenicals by thioglycolic acid for speciation analysis by selective hydride generation-cryotrapping-atomic absorption spectrometry*. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 2008. **63**(6): p. 685-691.
23. GONZALVEZ, A., et al., *Non-chromatographic speciation of inorganic arsenic in mushrooms by hydride generation atomic fluorescence spectrometry*. *Food Chemistry*, 2009. **115**(1): p. 360-364.
24. SHAH, A.Q., et al., *Accumulation of arsenic in different fresh water fish species - potential contribution to high arsenic intakes*. *Food Chemistry*, 2009. **112**(2): p. 520-524.
25. TIAN, Y., et al., *Arsenic preconcentration via solid phase extraction and speciation by HPLC-gradient hydride generation atomic absorption spectrometry*. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2011. **26**(1): p. 133-140.
26. D'AMATO, M., et al., *Arsenic speciation in wheat and wheat products using ultrasound- and microwave-assisted extraction and anion exchange chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry*. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2011. **26**(1): p. 207-213.
27. GONTIJO, B. e BITTENCOURT, F. *Arsênio: uma revisão histórica*. *Anais Brasileiros de Dermatologia*, 2005. **80**: p. 91-95.
28. ZHAO, R., et al., *Arsenic speciation in moso bamboo shoot - A terrestrial plant that contains organoarsenic species*. *Science of the Total Environment*, 2006. **371**(1-3): p. 293-303.

29. LARSEN, E.H., PRITZL, G., e HANSEN, S.H. *Arsenic speciation in seafood samples with emphasis on minor constituents - an investigation using high-performance liquid-chromatography with detection by inductively-coupled plasma-mass spectrometry*. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1993. **8**(8): p. 1075-1084.
30. VILANO, M., PADRO, A. e RUBIO, R. *Coupled techniques based on liquid chromatography and atomic fluorescence detection for arsenic speciation*. *Analytica Chimica Acta*, 2000. **411**(1-2): p. 71-79.
31. SCHAEFFER, R., et al., *Determination of arsenic species in seafood samples from the Aegean Sea by liquid chromatography-(photo-oxidation)-hydride generation-atomic fluorescence spectrometry*. *Analytica Chimica Acta*, 2005. **547**(1): p. 109-118.
32. CABON, J.Y. e CABON, N. *Determination of arsenic species in seawater by flow injection hydride generation in situ collection followed by graphite furnace atomic absorption spectrometry - Stability of As(III)*. *Analytica Chimica Acta*, 2000. **418**(1): p. 19-31.
33. LAMBLE, K.J. e HILL, S.J. *Arsenic speciation in biological samples by on-line high performance liquid chromatography microwave digestion hydride generation atomic absorption spectrometry*. *Analytica Chimica Acta*, 1996. **334**(3): p. 261-270.
34. GENG, W.H., et al., *Arsenic speciation in marine product samples: Comparison of extraction-HPLC method and digestion-cryogenic trap method*. *Talanta*, 2009. **79**(2): p. 369-375.
35. KOHLMAYER, U., et al., *Determination of arsenic species in fish oil after acid digestion*. *Microchimica Acta*, 2005. **151**(3-4): p. 249-255.
36. BARRA, C.M., et al., *Especiação de Arsênio - uma revisão*. *Química Nova*, 2000. **23**: p. 58-70.
37. BORBA, R.P., et al., *Estudo da especiação de arsênio inorgânico e determinação de arsênio total no monitoramento ambiental da qualidade de águas subterrâneas*. *Química Nova*, 2009. **32**: p. 970-975.
38. KHAN, M.A., et al., *Arsenic Bioavailability to Rice Is Elevated in Bangladeshi Paddy Soils*. *Environmental Science & Technology*, 2010. **44**(22): p. 8515-8521.

39. KHAN, B.I., et al., *Arsenic speciation of solvent-extracted leachate from new and weathered CCA-treated wood*. Environmental Science & Technology, 2004. **38**(17): p. 4527-4534.
40. GOMEZ, M., et al., *Anionic cartridge preconcentrators for inorganic arsenic, monomethylarsonate and dimethylarsinate determination by on-line HPLC-HG-AAS*. Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 1997. **357**(7): p. 844-849.
41. KOCH, I., et al., *Arsenic bioaccessibility and speciation in clams and seaweed from a contaminated marine environment*. Marine Pollution Bulletin, 2007. **54**(5): p. 586-594.
42. HARTLEY, W., et al., *Arsenic mobility and speciation in a contaminated urban soil are affected by different methods of green waste compost application*. Environmental Pollution, 2010. **158**(12): p. 3560-3570.
43. RITSEMA, R. e vanHEERDE, E. *Determination of total arsenic in urine by hydride AAS after UV-digestion*. Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 1997. **358**(7-8): p. 838-843.
44. STOCKWELL, P.B. e CORNS, W.T. *Environmental sensors based on atomic fluorescence*. Analyst, 1994. **119**(8): p. 1641-1645.
45. SIGRIST, M.E. e BELDOMENICO, H.R. *Determination of inorganic arsenic species by flow injection hydride generation atomic absorption spectrometry with variable sodium tetrahydroborate concentrations*. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy, 2004. **59**(7): p. 1041-1045.
46. WOOD, J.M., *Biological cycles for toxic elements in environment*. Science, 1974. **183**(4129): p. 1049-1052.
47. ANJOS, V.E.d., *Especiação de cobre e arsênio no complexo estuarino da baía de paranaguá, Departamento de Química*. 2006, Universidade Federal do Paraná: Curitiba - PR. p. 175.
48. ULUOZLO, O.D., et al., *Determination of As(III) and As(V) species in some natural water and food samples by solid-phase extraction on Streptococcus pyogenes immobilized on Sepabeads SP 70 and hydride generation atomic absorption spectrometry*. Food and Chemical Toxicology, 2010. **48**(5): p. 1393-1398.

49. NIELSEN, S. e HANSEN, E.H. *Determination of As(III) and As(V) by flow injection-hydride generation-atomic absorption spectrometry via on-line reduction of As(V) by KI*. *Analytica Chimica Acta*, 1997. **343**(1-2): p. 5-17.
50. CARUSO, J.A., et al., *Group assessment: elemental speciation*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2003. **56**(1): p. 32-44.
51. SENGUPTA, M.K. e P.K. Dasgupta, *An Automated Hydride Generation Interface to ICPMS for Measuring Total Arsenic in Environmental Samples*. *Analytical Chemistry*, 2009. **81**(23): p. 9737-9743.
52. JERZY, J.L.K.P.K.J.G., *Speciation Analysis of Arsenic by HPLC–UV in Highly Contaminated Water Samples*. *Chemia analityczna*, 2008. **53**(n°4): p. 557-568.
53. HOWARD, A.G. and HUNT, L.E. *Coupled photooxidation hydride aas detector for the hplc of arsenic compounds*. *Analytical Chemistry*, 1993. **65**(21): p. 2995-2998.
54. RUBIO, R., et al., *Online photolytic decomposition for the determination of organoarsenic compounds*. *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, 1995. **14**(6): p. 274-279.
55. MARÍN, A., GONZÁLVIZ, A.L. e BARBAS, C. *Development and validation of extraction methods for determination of zinc and arsenic speciation in soils using focused ultrasound: Application to heavy metal study in mud and soils*. *Analytica Chimica Acta*, 2001. **442**(2): p. 305-318.
56. MOREDA-PINEIRO, J., CERVERA, M.L. e GUARDIA, M. De la. *Direct determination of arsenic in sea-water by continuous-flow hydride generation atomic fluorescence spectrometry*. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1997. **12**(12): p. 1377-1380.
57. TAKASE, I., et al., *A geração química de vapor em espectrometria atômica*. *Química Nova*, 2002. **25**: p. 1132-1144.
58. KUMAR, A.R. e RIYAZUDDIN, P. *Determination of arsenic(III) and total inorganic arsenic in water samples using variable tetrahydroborate(III) and acid concentrations by continuous-flow hydride-generation atomic absorption spectrometry*. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2008. **88**(4): p. 255-266.

59. SANCHEZ, R. D., et al., *Atomic Fluorescence Spectrometry: a suitable detection technique in speciation studies for arsenic, selenium, antimony and mercury*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2010. **25**(7): p. 933-946.
60. ZHANG, X., et al., *Arsenic speciation in serum of uraemic patients based on liquid chromatography with hydride generation atomic absorption spectrometry and on-line UV photo-oxidation digestion*. Analytica Chimica Acta, 1996. **319**(1-2): p. 177-185.
61. VELEZ, D., YBANEZ, N. e MONTORO, R. *Determination of Arsenobetaine in Manufactured Seafood Products by Liquid Chromatography, Microwave-assisted Oxidation and Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 1997. **12**(1): p. 91-96.
62. PEREIRA, S.B., et al., *Variação temporal do comportamento hidrológico na bacia do Rio Dourados no período de 1973 a 2002*. Engenharia Agrícola, 2007. **27**: p. 560-568.
63. OMAR D.A.C.T.V., VERONESI, C. O., QUEIROZ, L.S. Evandro Gelain, *Mapeamento do uso da terra na bacia do Rio Dourados, MS, por meio de imagens Landsat 2003*, UFGD: Dourados - MS.
64. RENNER, R. *Arsenic and lead leach out of popular fertilizer*. Environmental Science & Technology, 2004. **38**(20): p. 382A-383A.
65. VANDENHECKE, J., et al., *Inorganic arsenic speciation in the waters of the Penzé estuary (NW France): Seasonal variations and fluxes to the coastal area*. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 2010. **90**(4): p. 221-230.
66. KUMAR, A.R. e Riyazuddin, P. *Preservation of inorganic arsenic species in environmental water samples for reliable speciation analysis*. Trac-Trends in Analytical Chemistry, 2010. **29**(10): p. 1212-1223.
67. NIEDZIELSKI, P. *The new concept of hyphenated analytical system: Simultaneous determination of inorganic arsenic(III), arsenic(V), selenium(IV) and selenium(VI) by high performance liquid chromatography-hydride generation-(fast sequential) atomic absorption spectrometry during single analysis*. Analytica Chimica Acta, 2005. **551**(1-2): p. 199-206.

68. REYES, M.N.M., et al., *Non-chromatographic speciation of toxic arsenic in vegetables by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry after ultrasound-assisted extraction*. *Talanta*, 2008. **75**(3): p. 811-816.
69. MACÊDO, J.A.B.d. *Métodos laboratoriais de análises físico-químicas e microbiológicas*. 2005, CRQ-MG: Belo Horizonte - MG. p. 601.
70. ROSSIN, R. *Especiação de Arsênio inorgânico em águas por espectrometria de absorção atômica acoplado com gerador de hidretos* in *Instituto de Geociência*. 2005, Universidade Estadual de Campinas: Campinas - SP. p. 44.
71. LEITE, F. *Validação em análise química*. 4° ed. 2002: Átomo. 278.
72. MANYES, G.S., et al., *Arsenic speciation in contaminated soils*. *Talanta*, 2002. **58**(1): p. 97-109.