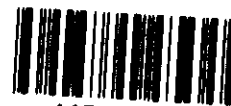


**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA**

**“PRÉ-CONCENTRAÇÃO E DETERMINAÇÃO EM LINHA DE ARSÊNIO
INORGÂNICO EM ÁGUAS USANDO ESPECTROMETRIA DE
ABSORÇÃO ATÔMICA COM GERAÇÃO DE HIDRETO”**

GISELE GONÇALVES BORTOLETO

Orientadora: Prof^a Dr^a Solange Cadore



1150054088



T/UNICAMP B648p

**Campinas - SP
Fevereiro de 2003**

**UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL**

UNIDADE	IQ
Nº CHAMADA	UNICAMP
	B648 p
V	EX
TOMBO BCI	54088
PROC.	124103
C	<input type="checkbox"/>
	D <input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	22/05/03
Nº CPD	

Biblid. 294013

CM00183377-2

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP**

B648p	<p>Bortoleto, Gisele Gonçalves Pré-concentração e determinação em linha de arsênio inorgânico em águas usando espectrometria de absorção atômica com geração de hidreto / Gisele Gonçalves Bortoleto. -- Campinas, SP: [s.n], 2003.</p> <p align="center">Orientadora: Solange Cadore.</p> <p align="center">Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.</p> <p align="center">1. Pré-concentração de arsênio. 2. Alumina ácida. 3. SiO₂/ZrO₂. 4. FI-HG AAS I. Cadore, Solange. II. Universidade Estadual de Campinas. III. Título.</p>
-------	---

*Dedico esta dissertação aos meus pais,
Lourdes e Gumercindo,
pelo apoio constante, sempre com amor e carinho.
Ao meu irmão Pablo, pelo incentivo.
Ao meu namorado Guilherme, pela paciência.*

***“Que Deus me conceda
a serenidade de aceitar as coisas que não posso mudar
a coragem para mudar as coisas que posso mudar
e a sabedoria para distinguir a diferença”***

AGRADECIMENTOS

À Prof^ª. Dr^ª. Solange Cadore pela orientação e amizade que proporcionaram um grande crescimento pessoal e profissional;

Aos professores da Unicamp pelas contribuições que, direta ou indiretamente, enriqueceram meu trabalho;

Ao nosso técnico, Paulo, pela ajuda e ensinamentos;

Às minhas amigas de graduação: Greice, Larissa, Laís, Fabiana, Cassiana, Osana, Luciana, Telma, Melissa, Simone, Kinha e Roberta que estiveram sempre presentes;

Aos meus colegas de laboratório: Rafael, Anderson, Tereza, Rita, Érika, Júlio, Martha, Regina, Helena, Luiz, Aline, Josiane pelos momentos agradáveis e, em especial, a Aloísia e ao Vilarinho pela ajuda no *velho* equipamento e ao Antenor pelas análises no EDXRF;

Ao Ricardo P. Borba (IG-UNICAMP) pelo fornecimento das primeiras amostras de água de Ouro Preto, MG;

Aos funcionários do IQ (BIQ, CPG, Xerox, Desenho, Vidraria, Segurança e Faxina) pela prestação de serviços com eficiência;

À UNICAMP, mais particularmente, ao Instituto de Química, pelas oportunidades oferecidas;

À FAPESP pela bolsa de estudo concedida e todo apoio financeiro.

RESUMO

Pré-concentração e Determinação em Linha de Arsênio Inorgânico em Águas usando Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Hidreto

Autor: Gisele Gonçalves Bortoleto

Orientador: Profa. Dra. Solange Cadore

Um sistema de pré-concentração “on-line” de As inorgânico baseado na extração líquido-sólido foi estudado e otimizado. Para a determinação do analito, utilizando HG AAS, o arsênio é reduzido a As(III) com L-cisteína e retido numa mini coluna de vidro (0,3 x 3,5 cm) preenchida com 70 mg de material adsorvente (alumina ativada na forma ácida ou sílica gel modificada com óxido de zircônio). Após 2 minutos de pré-concentração, o analito é eluído com ácido clorídrico preenchendo uma alça de 150 μ L enquanto a segunda alça do sistema de injeção em fluxo com zonas coalescentes é preenchida com NaBH₄ 1,0 % (m/v). A arsina gerada é transportada a um tubo de quartzo com o auxílio de um fluxo de N₂. Nestas condições foram obtidos fatores de enriquecimento da ordem de 7 vezes, utilizando a alumina ácida, e de 20 vezes, utilizando a sílica modificada, considerando o aumento da sensibilidade da curva analítica após a etapa de pré-concentração.

Os limites de detecção (3σ) e de quantificação (10σ) calculados foram 0,05 e 0,35 μ g L⁻¹ de As, respectivamente, quando a sílica modificada foi empregada como

material pré-concentrador e 0,15 e 1,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ de As, respectivamente, quando se utilizou a alumina ácida. Os desvios padrões relativos calculados ($n=10$) foram sempre menores que 9% com uma frequência de amostragem de 28 determinações/hora. A eficiência da coluna não é afetada até 300 ciclos de pré-concentração.

Materiais de referência certificados e experimentos de adição e recuperação do analito foram utilizados para avaliar a exatidão da metodologia proposta, apresentando bons resultados, o que possibilitou a análise de diferentes tipos de amostras de água, como mineral, potável, de bicas, rios e minas, sendo a maioria proveniente da região do Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, a qual apresenta problemas de contaminação com arsênio.

ABSTRACT**On Line Preconcentration and Determination of Inorganic Arsenic in Waters
using Hydride Generation-Atomic Absorption Spectrometry**

Author: Gisele Gonçalves Bortoleto

Supervisor: Dr. Solange Cadore

Liquid-solid extraction with a flow injection-hydride generation-atomic absorption spectrometric system was optimized for the determination of inorganic arsenic. The sample and the reducing reagent are introduced into carrier flows in a FI system using a merging zones manifold. Arsenic (V) is reduced by L-cysteine to As (III) and it is retained by a column (35 x 3 mm) containing 70 mg of sorbent material (alumina in its acid form or $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$). After 2 minutes, the preconcentrated species are eluted with HCl, loading a 150 μL sampling loop, while a 1.0 % NaBH_4 solution loads a second loop. The arsine generated is carried to a quartz tube atomizer with N_2 . The preconcentration step allowed an enrichment factor of 7, using acid alumina, and of 20, with the modified silica. The calculated limits of detection (3σ) and quantification (10σ) were 0.15 and 1.0 $\mu\text{g L}^{-1}$ of As, respectively, when the activated alumina was used as sorbent material and 0.05 and 0.35 $\mu\text{g L}^{-1}$ of As, for the modified silica. Relative standard deviations ($n=10$) were always less than 9 % with a sampling

frequency of 28 determinations/hour. The efficiency of the minicolumn packed with solid material was not affected up to 300 preconcentration runs.

Certified reference materials and analyte addition and recovery experiments were carried out in order to evaluate the accuracy of the proposed method and showed good results, allowing the analysis of different kinds of water samples, such as mineral water, tap water and water from river, mines and natural springs from the *quadrilatero ferrifero* region, Minas Gerais, that is characterised as an arsenic contaminated region due to mining activities.

SÚMULA CURRICULAR

Gisele Gonçalves Bortoleto

Brasileira, natural de Piracicaba.

Nascimento: 28 de Fevereiro de 1978.

Formação acadêmica

Graduação: Bacharelado em Química, UNICAMP, Campinas, **1997-2000**.

Pós Graduação: Mestrado em Química Analítica, UNICAMP, Campinas, **2001-2003**.

Experiência acadêmica

- Monitoria acadêmica, IQ - UNICAMP, **07/2000 a 01/2001**.
- Participação do Programa de Estágio Docente, GII, IQ-UNICAMP, **03/2002 a 07/2002**.
- Iniciação Científica em Química Analítica, Bolsa SAE/UNICAMP, **08/1998 a 07/1999 e 08/1999 a 07/2000**.

Comunicações em reuniões científicas nacionais

- ENEQ, **01/1999**, Florianópolis, SC. *“Pré-concentração de Cádmio Utilizando Extração Líquido-Sólido e Determinação por FAAS”*.
- 22ª SBQ, **05/1999**, Poços de Caldas, MG. *“Estudo das Condições de Pré-concentração de Cádmio em Sílica Modificada e sua Determinação por FAAS”*.
- 10º ENQA, **07/1999**, Santa Maria, RS. *“Avaliação das Espécies Interferentes na Determinação de Cádmio com Cupferron por FAAS”*.
- 23ª SBQ, **05/2000**, Poços de Caldas, MG. *“Avaliação da Cinética Enzimática Utilizando Extratos Vegetais”*.
- VIII Congresso Interno de Iniciação Científica UNICAMP/CNPq, **07/2000**, Campinas, SP. *“Determinação Seqüencial de Cobalto e Cobre por FAAS após Pré-concentração com Morfolinaditiocarbamato”*.
- XI ENQA, **09/2001**, Campinas, SP. *“Determinação de Cádmio em Esmalte de Unha”*.
- XI ENQA, **09/2001**, Campinas, SP. *“O Uso da Sílica Gel Organofuncionalizada para a Determinação de Íons Cobre”*.

- 25ª SBQ, 05/2002, Poços de Caldas, MG. *“Uso da alumina ácida como suporte para pré-concentração on-line de As em um sistema FI-HG AAS”*.
- VIII ENCI, 10/2002, Rio de Janeiro, RJ. *“Metais na Composição de Água de Coco Industrializada”*.
- III Encontro de Estudantes de Graduação dos Cursos de Formação de Professores da Unicamp, 11/2002, Campinas, SP. *“A Química que Consumimos nos Medicamentos”*.

Comunicações em reuniões científicas internacionais

- Euroanalysis XI, 07/2000, Lisboa, Portugal. *“Determination of Cadmium by Flame-Atomic Absorption Spectrometry After Preconcentration with Silica Gel Modified with Cupferron”*.
- 6th Rio Symposium on Atomic Spectrometry, 12/2000, Concepción-Pucón, Chile. *“Determination of Copper by FAAS After the Preconcentration Using Amberlyst A-26 Resin Modified With Ammonium Morpholinedithiocarbamate”*.
- 7th Rio Symposium on Atomic Spectrometry, 04/2002, Florianópolis-SC, Brasil. *“Evaluation of Different Materials for On-Line Pre-concentration of Arsenic by FI-HG AAS”*.
- Euroanalysis XII, 09/2002, Dortmund, Alemanha. *“The use of the Silica Gel Modified with Zirconium Oxide for On Line Preconcentration of Arsenic using FI-HG AAS system”*.
- Flow Analysis IX, apresentado oralmente em 02/2003, Geelong, Austrália. *“Determination of Arsenic with On Line Sorption Preconcentration and Hydride Generation-Atomic Absorption Spectrometry”*.

Publicação

- Bortoleto, G. G., Macarovscha, G. T. and Cadore, S.; *“Determination of Cadmium by Flame-Atomic Absorption Spectrometry After Preconcentration with Silica Gel Modified with Cupferron”*. Artigo submetido ao Journal of the Brazilian Chemical Society.
- Bortoleto, G. G. and Cadore, S.; *“Determination of Arsenic with On Line Sorption Preconcentration and Hydride Generation-Atomic Absorption Spectrometry”*. Artigo submetido a Analytica Chimica Acta.

ÍNDICE GERAL

LISTA DE ABREVIATURAS	xxi
LISTA DE TABELAS	xxiii
LISTA DE FIGURAS	xxv
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 A importância do arsênio	3
2.2 A determinação de arsênio	6
2.2.1 Espectrometria de absorção atômica para determinação de arsênio	6
2.3 Espectrometria de absorção atômica com geração de hidreto (HG AAS)	7
2.4 Sistemas automatizados para a geração de hidreto	9
2.5 Pré-concentração	12
3. OBJETIVOS	17
3.1 Objetivo geral	17
3.2 Objetivos específicos	17

4. PARTE EXPERIMENTAL	18
4.1 Material e equipamentos	18
4.1.1 Sistema de injeção em fluxo	18
4.1.2 Coluna de vidro	18
4.1.3 Sistema de injeção em fluxo empregado na pré-concentração de arsênio	19
4.1.4 Separador gás-líquido	21
4.1.5 Atomizador eletrotérmico	22
4.1.5.1 Limpeza do atomizador	22
4.1.5.2 Calibração do atomizador	23
4.1.6 Sistema de detecção (AAS)	23
4.1.7 Sistema digestor utilizado para a amostra de sedimento de rio	24
4.2 Reagentes e soluções	24
4.2.1 Soluções padrão de arsênio	24
4.2.2 Demais materiais, reagentes e soluções	25
4.3 Avaliação dos materiais sólidos para pré-concentração em linha	26
4.4 Otimização dos parâmetros do sistema de pré-concentração do As	28
4.5 Amostras	28
4.5.1 Água mineral	28
4.5.2 Água potável	29
4.5.3 Água natural	29
4.5.4 Sedimento de rio	30
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	32

5.1	Calibração do atomizador eletrotérmico	32
5.2	Avaliação de diferentes materiais para a pré-concentração de As	33
5.3	Otimização dos parâmetros para pré-concentração	44
5.3.1	Eluente	44
5.3.2	Vazão e tempo de pré-concentração	46
5.3.3	Vazão e tempo de eluição	49
5.3.4	Otimização do pH para adsorção	50
5.3.5	Quantidade de material sólido	55
5.3.6	Tamanho da partícula	56
5.3.7	Estudo da solução tampão	58
5.4	Estudo do pré-redutor	59
5.5	Estudo de interferência	65
5.6	Figuras de mérito	73
5.7	Aplicações	76
6.	CONCLUSÕES	86
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	88
	APÊNDICES.....	98

LISTA DE ABREVIATURAS

A: Absorbância

AA: Alumina Ácida

AAS: Espectrometria de Absorção Atômica

ANVISA: Agência Nacional de Vigilância Sanitária

AscA: Ácido Ascórbico

BCR - CRM: Bureau Community of Reference – Certified Reference Material

CRM - TMDW: Certified Reference Material – Trace Metals in Drinking Water

DDTC: Dietilditiocarbamato

DDTP: Dietilditiofosfato

EPA: Agência de Proteção Ambiental

ETA: Atomização Eletrotérmica

ETAAS: Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica

FAAS: Espectrometria de Absorção Atômica com Chama

FI: Injeção em Fluxo

FIA: Análise por Injeção em Fluxo

GF AAS: Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite

HDL: Hidróxido Duplo Lamelar

HG: Geração de Hidreto

HMDC: Hexametilenoditiocarbamato

HPLC: Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

ICP OES: Espectrometria de Emissão Óptica com fonte de Plasma Indutivamente Acoplado

ICP-MS: Espectrometria de Massas com fonte de Plasma Indutivamente Acoplado

LD: Limite de Detecção

LQ: Limite de Quantificação

NIST - SRM: National Institute of Standards and Technology – Standards Reference Material

PCZ: Ponto de Carga Zero

SiO₂/ZrO₂: Sílica Gel modificada com Óxido de Zircônio

WHO: Organização Mundial de Saúde

XRF: Fluorescência de Raios-X

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Programa utilizado no forno de microondas para digestão de sedimento de rio.....	31
Tabela 2: Efeito da vazão e do tempo de pré-concentração utilizando $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ como sorvente.....	47
Tabela 3: Efeito da vazão e do tempo de pré-concentração utilizando alumina como sorvente.....	47
Tabela 4: Efeito da quantidade de $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ e do tamanho da coluna em função do tempo de eluição no sinal analítico do As após a pré-concentração.....	55
Tabela 5: Efeito do tamanho de partícula da $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ na pré-concentração de arsênio...	57
Tabela 6: Efeito de soluções-tampão no sinal analítico do As.....	59
Tabela 7: Resultados obtidos nas análises de água potável de referência certificada, água mineral e água potável, empregando AA para pré-concentração.....	77
Tabela 8: Resultados obtidos nas análises de água potável de referência certificada, água mineral e água potável, empregando $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ para pré-concentração.....	78
Tabela 9: Valores de pK para complexos de Zr-F.....	79
Tabela 10: Resultados obtidos nas análises de águas de referência certificadas e naturais, empregando a AA.....	82
Tabela 11: Determinação de arsênio em sedimento de rio empregando AA como material pré-concentrador.....	84
Tabela 12: Elementos constituintes do material de referência certificado CRM TMDW da High Purity Standards lote 812708.....	99

Tabela 13: Elementos constituintes do material de referência certificado

NIST SRM 1640..... 100

Tabela 14: Elementos constituintes do material de referência certificado

BCR CRM 320..... 101

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Mini coluna de vidro acoplada ao sistema FI.....	19
Figura 2: Esquema do sistema de pré-concentração acoplado ao sistema FIA-HG AAS..	20
Figura 3: Calibração da temperatura do atomizador eletrotérmico.....	33
Figura 4: Estrutura do 2-mercapto-N-2-naftilacetamida.....	35
Figura 5: Estrutura do dietilditiofosfato de amônio.....	36
Figura 6: Estrutura básica de um hidróxido duplo lamelar.....	39
Figura 7: Sítio ativo da alumina sob diferentes formas.....	41
Figura 8: Estrutura do óxido de zircônio imobilizado em sílica gel.....	43
Figura 9: Efeito da concentração do eluente na determinação do arsênio: a) empregando AA, b) empregando SiO ₂ /ZrO ₂	46
Figura 10: Curva do tempo de pré-concentração do arsênio: a) empregando SiO ₂ /ZrO ₂ , b) empregando AA	48
Figura 11: Efeito do tempo de eluição na determinação do arsênio: a) empregando SiO ₂ /ZrO ₂ , b) empregando AA.....	50
Figura 12: Estudos do comportamento de As (III) e da alumina frente a diferentes pH.....	51
Figura 13: Estudo da adsorção de As (III) em diferentes condições de pH, empregando AA.....	52
Figura 14: Estudo da adsorção de As (III) em diferentes condições de pH, empregando SiO ₂ /ZrO ₂	54
Figura 15: Estudo do tempo de redução do As (V) para As (III), utilizando L-cisteína como agente redutor.....	61
Figura 16: Estudo da concentração de L-cisteína necessária para pré-redução de As (V).....	62

Figura 17: Estudo da concentração de KI: AscA necessária para pré-redução de As (V), utilizando AA como sorvente.....	64
Figura 18: Estudo da interferência de cátions na pré-concentração e na determinação de arsênio: a) SiO ₂ /ZrO ₂ e b) AA.....	66
Figura 19: Diferentes estruturas do As e do Fe frente a diferentes condições de pH e Eh.....	68
Figura 20: Estudo da interferência dos elementos que geram hidretos na pré-concentração e na determinação do arsênio: a) SiO ₂ /ZrO ₂ e b) AA.....	69
Figura 21: Estudo da interferência de ânions na pré-concentração e na determinação do arsênio: a) SiO ₂ /ZrO ₂ e b) AA.....	72
Figura 22: Curvas analíticas utilizando a AA para a pré-concentração.....	74
Figura 23: Curvas analíticas utilizando a SiO ₂ /ZrO ₂ para a pré-concentração.....	74

1. INTRODUÇÃO

Desde a Revolução Industrial, os esforços para remover do meio ambiente os poluentes, produzidos pelo homem, têm sido incapazes de acompanhar o crescimento dos materiais de descarte e o crescimento da população, o que agrava a situação. Isto tem, freqüentemente, resultado na transformação de lagos, rios e águas costeiras em um depósito de descartes, onde o balanço biológico natural é severamente danificado e, em alguns casos, totalmente alterado [1].

A introdução de contaminantes metálicos no meio ambiente e especialmente em sistemas aquáticos tem várias fontes e, no caso particular do elemento arsênio, pode ser de origem natural e antropogênica. As fontes naturais de arsênio abrangem os minerais e rochas que contêm As e os solos e sedimentos formados a partir dessas rochas, além da atividade geotermal e vulcânica. As fontes antropogênicas de arsênio incluem atividades relacionadas à preservação de madeira, à utilização agrícola em pesticidas, aos rejeitos provenientes da mineração e das atividades de refino dos metais não ferrosos e também da queima de carvão, rico em As [2].

Metais como mercúrio, cádmio, arsênio, cobre e muitos outros, quando presentes em ambientes aquáticos, podem ser lançados na cadeia alimentar, vindo a alcançar os seres humanos, o que pode provocar doenças crônicas e agudas. Todavia, embora esses elementos inorgânicos provoquem tantos danos, pesquisas revelam que a vida é tanto inorgânica quanto orgânica e, de fato, nenhuma vida orgânica pode se desenvolver e sobreviver sem a participação de íons metálicos nas concentrações adequadas [1].

Dessa forma, é cada vez mais crescente o interesse na determinação e monitoração de metais tóxicos em ambientes aquáticos, o que resulta no desenvolvimento de métodos analíticos que possibilitam determinar estas espécies, em baixas concentrações. Visando uma aplicação mais abrangente, é desejável que esses métodos sejam simples, baratos, rápidos, sensíveis e precisos para a determinação de metais-traço e, especialmente, ultra-traços ao nível de ng L^{-1} . Neste caso, particularmente, é necessária a utilização de sistemas com diferentes mecanismos de separação e/ou pré-concentração para quantificação desses elementos, uma vez que as técnicas de análise como FAAS não apresentam a sensibilidade adequada e outras como ICP-MS ou GF AAS geralmente não estão disponíveis para utilização na maior parte dos laboratórios.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 A importância do arsênio

O arsênio é um metal cinza prateado com a superfície brilhante, a qual torna-se opaca na presença da umidade do ar. Este elemento pertence ao grupo 5 A da tabela periódica, no qual também se encontra o nitrogênio, o fósforo, o antimônio e o bismuto. Apresentando número atômico 33, possui a seguinte configuração eletrônica: $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^3$, a qual lhe permite assumir os diferentes estados de oxidação -3 , 0 , $+3$ e $+5$ [3,4].

O arsênio está distribuído em toda biosfera: água de mar, crosta terrestre e fauna e flora marinha. Está presente em mais de 245 minerais, sendo que os mais comuns são os sulfetos, sulfoarsenetos e arsenetos com destaque para a arsenopirita (FeAsS) [2]. Este mineral, quando oxidado por processos inorgânicos ou orgânicos, geralmente libera o As para a formação de novos minerais ou para sua solubilização em águas superficiais e subterrâneas, o que ilustra bem um exemplo de fonte de contaminação natural. Estudos identificaram em superfícies de cristais de arsenopirita, exposta a 25 anos de oxidação pelo ar, delgadas camadas de oxidação. Nestas camadas foram identificados hidróxidos de Fe^{3+} , arsenato de Fe^{3+} , arsenitos de Fe^{3+} , entre outros compostos, sendo que há o acúmulo de As na camada oxidada sob as formas de As^0 , As^{3+} e As^{5+} [2].

Desde seu isolamento em 1250, por Albertus Magnus, o arsênio tem sido um centro de controvérsias na história da humanidade [5]. Na forma metálica, e com elevado grau de pureza, é empregado na indústria eletrônica para a produção de diodos e, associado ao gálio ou índio, para a produção de compostos semicondutores. Os compostos de arsênio são empregados na agricultura como matéria prima para a produção de pesticidas utilizados em culturas de algodão, café e arroz. Na indústria química, é empregado como agente descolorante e espessante na produção de vidros e na purificação eletrolítica do zinco. Na medicina, é usado em algumas formulações de uso médico e veterinário. Compostos como o clorodietilarsênio e a Lewisita (Cl-CH=CH-AsCl_2) já foram utilizados como armas químicas. O hidreto de arsênio, um gás tóxico por absorção e inalação, tem um limite permissível no ar de $0,2 \text{ mg/m}^3$ e também é empregado como “dopante” na manufatura de semicondutores. Além desses, outros setores como o eletrônico, industrial e metalúrgico também utilizam compostos de arsênio [3,4,6].

A toxidez do elemento depende muito de sua forma química e estado de oxidação. Além disso, outros fatores como estado físico do elemento, velocidade de absorção nas células, velocidade de eliminação, natureza dos substituintes, entre outros, vão afetar o grau de toxidez [5]. Por exemplo, o arsênio elementar não é tóxico, mas é rapidamente convertido a produtos tóxicos pelo organismo humano. A maior parte dos compostos contendo arsênio, sejam eles orgânicos ou inorgânicos, penta ou trivalente, acabam sendo convertidos pelo organismo ao trióxido, o qual reage muito rapidamente com os grupos sulfidrilas (-SH) de proteínas, inibindo a

ação enzimática e bloqueando a respiração celular. No organismo, a absorção de arsênio elementar e de seus compostos pode ocorrer por ingestão, inalação e através da pele, distribuindo-se em diferentes órgãos como fígado, baço, rins e pulmões, num período de cerca de 24 horas [7].

Casos de câncer pulmonar já foram diagnosticados em trabalhadores agrícolas expostos a razoáveis teores de trióxido de arsênio [7]. Câncer de pele, distúrbios no fígado, na visão e na audição têm sido evidenciados até mesmo pela exposição a baixos níveis de arsênio [8].

Em Bangladesh, a contaminação de água por arsênio tem ameaçado a saúde pública de milhões de pessoas há mais de 25 anos, quando os primeiros casos foram relatados. Inúmeros casos de lesões na pele foram diagnosticados, enquanto que casos de câncer de pele e alguns tipos de câncer interno ainda estão sendo investigados [5,9].

Dessa forma, a Agência de Proteção Ambiental (EPA), a Organização Mundial de Saúde (WHO) [10] e a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) [11], que é o órgão de fiscalização do Brasil, estão diminuindo os teores de As permitidos em águas potáveis e outras matrizes, sugerindo que métodos analíticos cada vez mais rápidos, sensíveis e acessíveis sejam elaborados para a determinação do elemento.

2.2 A determinação de arsênio

Técnicas analíticas como Espectrometria de Absorção Atômica (AAS), Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES) e Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) têm sido utilizadas para a determinação de elementos traços em amostras biológicas e de interesse ambiental. Entretanto, outras técnicas como Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX) [12,13] e Espectrometria de Fluorescência Atômica [14,15] também possibilitam a determinação dessas espécies. Vale ressaltar ainda que Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC) e algumas técnicas eletroanalíticas também são utilizadas para a quantificação de As, as quais estão registradas em recente publicação de um número especial dedicado ao arsênio na revista TALANTA [16].

2.2.1 Espectrometria de absorção atômica para determinação de arsênio

Pode-se dizer que a história da AAS começa em 1802, com os estudos das raias escuras no espectro contínuo do sol, realizados por Wollaston e, a partir do qual muitos outros foram realizados. Em 1820, Brewster, realizou estudos de absorção na atmosfera do sol e esses estudos foram implementados 45 anos depois, por Kirchoff e Bunsen, com a descoberta de que “a matéria absorve luz do mesmo comprimento de onda com que a luz é emitida” [17].

Somente em 1955 Alan Walsh mostrou que íons metálicos poderiam ser reduzidos em uma chama e que a sua concentração poderia ser determinada pela absorção da luz monocromática incidente [18]. Essa descoberta foi confirmada e implementada por Boris V. L'vov, em 1959, quando apresentou o conceito de atomização eletrotérmica (ETA), divulgado em 1961 [19]. A atomização da amostra em uma única etapa, dentro de um forno de grafite aquecido eletricamente, permitia alcançar uma grande melhora na sensibilidade da técnica, com menor consumo da amostra.

A partir de 1963 começaram a surgir os primeiros equipamentos comerciais e, desde então, a técnica tem sido constantemente difundida e aperfeiçoada.

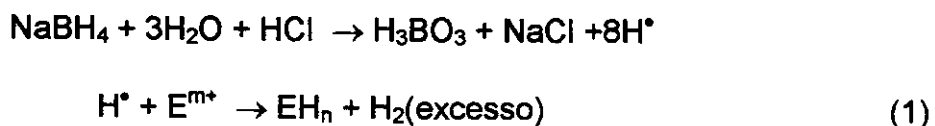
2.3 Espectrometria de absorção atômica com geração de hidreto (HG AAS)

Há mais de cem anos são conhecidas reações para gerar hidretos, como a clássica reação de Marsh que utiliza hipoclorito de sódio e o teste de Gutzeit que utiliza brometo de mercúrio, ambos para a determinação de arsênio, sendo o último utilizado até os dias atuais para análise de águas [20]. Entretanto, o primeiro trabalho relatado na literatura para determinação de arsênio por geração de hidreto gasoso e detecção por AAS foi apresentado em 1969, por Holak [21].

O hidreto pode ser gerado através do uso de diferentes agentes redutores, classificados de maneira geral como: redutores metálicos em meio ácido ou borohidreto de sódio (NaBH_4) em meio ácido.

A redução por metal/ácido emprega geralmente Zn/HCl, sendo adequada para a formação da arsina (AsH₃), porém apresenta um elevado tempo de reação (± 10 minutos), que diminui a frequência analítica e dificulta a automação do sistema. Além disso, as partículas de zinco não podem diferir significativamente no tamanho, o que é difícil de controlar, e geralmente apresentam contaminação com As [20].

Atualmente, o método mais usado emprega uma solução de NaBH₄/HCl segundo a reação representada pela equação 1:



onde, no caso, E = As, m = 3 e n = 3.

A vantagem da utilização do borohidreto de sódio como agente redutor é que a reação é rápida, o que permite a automação do sistema. Além disso, esse reagente reduz elementos como: arsênio, antimônio, bismuto, chumbo, estanho, germânio, selênio e telúrio, o que possibilita a determinação simultânea, usando, por exemplo, um ICP OES [22].

Com relação à atomização do hidreto, para formar átomos da espécie de interesse, um grande avanço na HG AAS foi o emprego de atomizadores eletrotérmicos, alternativamente à chama. O primeiro trabalho para a determinação de arsênio empregando este tipo de atomizador utilizou um tubo de Vycor eletricamente aquecido, colocado no caminho ótico do espectrômetro de absorção atômica, e a arsina foi introduzida no interior do tubo por um fluxo de argônio [23]. A vantagem do seu emprego é o aumento da sensibilidade e a diminuição da absorção

de fundo, uma vez que o hidreto se encontra num ambiente mais limpo do que uma chama de gases. Atualmente, esses atomizadores são construídos em quartzo. Sinais de absorção de fundo podem ocorrer devido à ignição da mistura ar-hidrogênio nas extremidades do tubo, problema esse que pode ser eliminado pela diminuição da temperatura nestas áreas, pela passagem de um gás inerte ou pela utilização de janelas de quartzo nas extremidades do tubo. O aquecimento do tubo pode ser feito com um fio de Ni-Cr enrolado externamente à sua superfície [24], com uma chama [21] ou, então, internamente, com um filamento de tungstênio [25].

2.4 Sistemas automatizados para a geração de hidreto

A técnica de análise por injeção em fluxo (FIA) foi introduzida por Ruzicka e Hansen [26], em 1975, como uma técnica inovadora no que se refere à introdução de amostras. As primeiras tentativas para se automatizar o tratamento e/ou introdução da amostra foram feitas através da mecanização e da simulação das operações dos métodos manuais. Os analisadores utilizados para estas propostas iniciais eram de alto custo e não suficientemente eficientes para grande aceitação em laboratórios de rotina. Esta técnica foi empregada pela primeira vez em sistemas para a geração de hidretos, por Aström, na determinação de bismuto [27].

Uma das características dos sistemas de injeção em fluxo (FI) é que a amostra, introduzida em um fluxo carregador contínuo, quimicamente inerte, é diluída devido à dispersão sofrida durante o transporte até o detector, cujo processo, na HG

AAS, está sob condições bem controladas, implicando em um fator de diluição altamente repetível.

Entre as vantagens de um sistema FI, em relação aos processos em batelada, destacam-se: diminuição do consumo de reagentes e amostras, elevada frequência analítica, simplicidade de operação em linha e diminuição do risco de contaminação. Outra consideração a ser feita é a tendência da química analítica de minimizar a quantidade de amostra a ser usada, em razão de sua disponibilidade e da geração de resíduo no final da reação. Assim, a associação FI-HG AAS para a determinação das espécies que geram hidreto, apresenta grande interesse no desenvolvimento de novos métodos analíticos.

Jimenez *et al.* [28] determinaram As e Se total em solos e plantas por FI-HG AAS enfatizando o tratamento das amostras e comparando os métodos de digestão fora de linha entre microondas e digestão Kjeldahl. Saraswati *et al.* [29], por outro lado, encontraram dificuldades na etapa de digestão para amostras de sedimento de estuário quando determinaram As, Se e Hg utilizando FI-HG AAS.

Quináia e Rollemberg [30] reduziram espécies de arsênio seletivamente em águas naturais, utilizando FI-HG AAS, enquanto Torralba *et al.* [31] determinaram arsênio total em água mineral e de torneira comparando o sistema de análise por injeção em fluxo e o de fluxo contínuo.

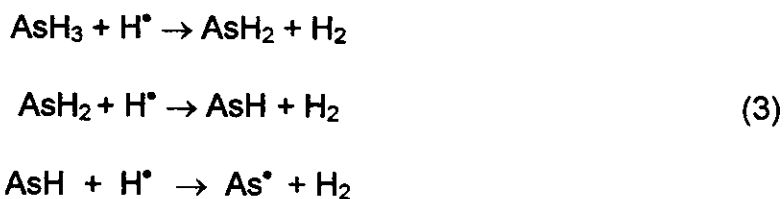
A determinação deste metal também é importante como forma de monitorar a contaminação humana, que pode ser feita pela análise de urina, uma vez que metabólitos do analito são excretados dessa forma, como reportado por Jimenez *et al.* [32].

Com relação a atomização do analito, esta depende da eficiência da separação do hidreto. Em sistemas automatizados, deve ser usado um separador gás-líquido, cuja função é separar o hidreto gasoso da fração líquida, da qual foi originado, e permitir a sua transferência ao atomizador. A literatura recente mostra o uso de separadores do tipo varredura, para a determinação de Bi e As [24,25].

Considerando o mecanismo de atomização, estudos termodinâmicos demonstram que os hidretos sofrem decomposição a baixas temperaturas, não ocorrendo formação de átomos, e a atomização do hidreto é atribuída à presença de radicais livres. Além disso, a presença de oxigênio aumenta a sensibilidade da medida [33]. Segundo Welz e Melcher [34], o mecanismo da atomização do hidreto de arsênio num tubo de quartzo eletricamente aquecido é decorrente das colisões entre as moléculas de hidreto e radicais hidrogênio gerados, e o oxigênio é necessário para que os processos ocorram à baixas temperaturas. A reação dos radicais hidrogênio com a espécie de interesse é mostrada na equação 2:



A arsina gerada é transportada ao atomizador, juntamente com o excesso de radicais hidrogênio, e a formação dos átomos de As é proporcional ao número de colisões dos radicais livres com o hidreto, num processo que ocorre segundo a equação 3:



Devido a separação das espécies de interesse na forma de hidreto gasoso, a técnica de geração de hidretos está relativamente livre das interferências apresentadas pela AAS convencional, mas outras interferências como absorção de fundo, presença de organo-compostos, diferentes estados de oxidação de um mesmo elemento presente na amostra e efeitos devidos a outros elementos que geram hidretos, na fase gasosa ou na fase líquida, junto com a espécie de interesse, podem ocorrer. A identificação dos íons interferentes e procedimentos para eliminar ou minimizar seus efeitos são importantes para o desenvolvimento de um método de análise. A ação desses íons interferentes depende das condições experimentais, do sistema de geração do hidreto e do tipo de atomizador. Entre os reagentes mais utilizados para minimizar as interferências encontram-se EDTA, KI, KCN, tiouréia, ácido ascórbico, 1,10-fenantrolina, tiosemicarbazida e L-cisteína, que geralmente agem também como pré-redutores [6,35].

2.5 Pré-concentração

Uma etapa de pré-concentração é necessária sempre que o instrumento analítico utilizado num sistema não apresenta sensibilidade suficiente para quantidades de uma espécie ao nível de traços ou ultratraços.

Dentre os métodos de pré-concentração, pode-se citar precipitação, coprecipitação, cristalização, volatilização, troca-iônica, extração por solventes, extração líquido-sólido, filtração, eletrodeposição, eletroforese e emulsão com membranas líquidas [36]. Estes métodos são escolhidos em função da natureza do

material a ser analisado, dos elementos a serem determinados, da técnica analítica a ser utilizada, da simplicidade, do tempo de análise e do custo.

A extração líquido-líquido é um método de separação bem estabelecido e muito popular que, entretanto, vem cedendo espaço para a extração líquido-sólido, que consiste na passagem da espécie de interesse presente em solução para um meio sólido com características sorventes. Esse material sólido é comumente chamado de suporte ou sorvente e pode conter um reagente imobilizado que complexa a espécie de interesse [6,36].

Uma imobilização pode ocorrer por métodos físicos ou químicos. Os métodos físicos de imobilização mais comuns são a adsorção e a atração eletrostática e envolvem as interações de Van der Waals entre a superfície do suporte e a molécula do agente complexante [37].

A adsorção geralmente envolve a formação de complexos advindos da transferência de carga ou de pontes de hidrogênio entre o agente e a molécula do material sólido. A atração eletrostática, por outro lado, envolve a formação de pares iônicos entre a carga do agente e o núcleo de carga da resina. Uma característica da imobilização física é que diversas camadas do reagente podem ser depositadas na superfície do material sorvente. As camadas que ficam muito afastadas da superfície estarão muito fracamente imobilizadas e podem, portanto, ser facilmente removidas por um processo chamado lixiviamento [37].

A imobilização química baseia-se na formação de uma ligação covalente entre a molécula do agente complexante e um sítio ativado ou funcionalizado do material sólido, que resulta em uma fase bastante estável, cuja característica principal é a

resistência ao lixiviamento. Entretanto, para obter-se esta fase, várias etapas são necessárias. Um importante resultado da imobilização química é que, após a superfície ter sido coberta por uma única camada da molécula do agente complexante, esta se torna saturada e, deste modo, moléculas adicionais somente poderão prender-se fracamente à camada já formada [37].

Alguns trabalhos que envolvem a extração líquido-sólido têm utilizado resinas de troca iônica [38], as sílicas do tipo C₁₈ [39,40] e do tipo C₁₆ [41], carvão ativo [42,43], alumina [44], entre outros, como materiais sorventes.

As reações mais comuns para o arsênio envolvem o uso de agentes complexantes como os derivados de ditiocarbamatos [41,45] e os de ditiofosfatos [39,46,50], que permitem a separação das espécies inorgânicas. Dessa forma, o As (III) pode ser quantitativamente extraído usando um desses agentes complexantes imobilizado em um material sorvente. O As (V) não é complexado e deve ser reduzido ao estado de menor valência antes da extração.

Sperling *et al.* [47] empregaram este procedimento na determinação de As (III) e As total em amostras de água usando um sistema de separação e pré-concentração de As em linha e detecção por GF AAS, obtendo um fator de enriquecimento da ordem de 7 vezes, com a introdução da etapa de pré-concentração.

Alternativamente, Arpadjan *et al.* [48] determinaram As e outros metais como Bi, Se, Sn, Sb, Hg em amostras de água após pré-concentração com HMDC imobilizado em espuma de poliuretano e determinação por ICP OES.

Em 1999, Samanta *et al.* [49] determinaram As em água e amostras biológicas (sangue, urina e cabelo) em indivíduos contaminados por exposição e ingestão de água contaminada com As no acidente ocorrido em West Bengal, Índia. Neste trabalho, As total foi determinado por FI-HG AAS. No caso da água, foi realizada a especiação do As (III) e As (V) após separação e pré-concentração de As (III) com DDTC, extraído com clorofórmio. No caso das matrizes biológicas, após digestão ácida, As (III), As (V) e seus metabólitos foram determinados utilizando combinações de resinas de troca iônica catiônica e aniônica.

Amostras de água foram usadas por Pozebon *et al.* [50] na determinação de As inorgânico após complexação de As (III) com dietilditiofosfato (DDTP) retido em mini coluna de sílica C₁₈, num sistema de injeção em fluxo e detecção por ETAAS.

A determinação de As (III) e de As (V) foi feita por Smichowski *et al.* [51] usando *Saccharomyces cerevisiae* como substrato para a retenção das espécies. O fator de pré-concentração obtido foi de 7 e o limite de detecção, de 0,1 e 0,5 ng mL⁻¹, para as espécies trivalente e pentavalente, respectivamente.

Além desses, muitos outros trabalhos que envolvem a determinação de As após pré-concentração do elemento, não necessariamente fazendo especiação entre As (III) e As (V), podem ser encontrados.

Giacomelli *et al.* [42] determinaram As e Sb em aços após redução das espécies pentavalente para trivalente com uma mistura de KI e ácido ascórbico, complexação com DDTP e sorção sobre carvão ativado. Fatores de pré-concentração da ordem de 5 e 10 vezes foram alcançados para As e Sb, respectivamente.

Em 2001, Zhang *et al.* [52] utilizaram uma etapa de pré-concentração de As e Sn em águas naturais por coprecipitação com pirrolidinaditiocarbamato de níquel para posterior determinação por GF AAS e fatores de enriquecimento da ordem de 40 vezes foram alcançados. Limites de detecção de 0,02 e 0,04 ng mL⁻¹ foram calculados para o arsênio e o estanho, respectivamente.

Ainda em 2001, Moretto [6] estudou um sistema de pré-concentração de As, empregando resina de troca aniônica fortemente básica, Dowex 1-X8, acoplado em um sistema FI-HG AAS.

O grande número de trabalhos que envolvem a determinação de As, disponíveis na literatura, ilustra a importância de investigar novos sistemas que envolvam a quantificação desse analito.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

O objetivo deste trabalho é estudar um método de pré-concentração potencialmente útil para a determinação de arsênio inorgânico, presente em águas, usando espectrometria de absorção atômica com geração de hidreto em sistema de injeção em fluxo.

3.2 Objetivos específicos

Avaliar o comportamento do As frente à extração líquido-sólido, em linha, utilizando alguns materiais adsorventes;

Avaliar e otimizar parâmetros experimentais, para pelo menos um material pré-concentrador, de modo a se obter um sistema simples e rápido para pré-concentração de As;

Avaliar a exatidão e precisão da metodologia proposta pela análise de material de referência certificado e por experimentos de adição e recuperação do analito;

Aplicar a metodologia otimizada para análise de alguns tipos de água.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Material e equipamentos

4.1.1 Sistema de injeção em fluxo

O sistema FI de zonas coalescentes em confluência, utilizado para a determinação de arsênio, é constituído por uma bomba peristáltica Ismatec[®], modelo IPC (8 canais) e tubos de bombeamento Tygon (Technicon). Tubos de polietileno (CPL ref. 90, com 0,8 mm de diâmetro interno) foram empregados na construção dos condutores do sistema de fluxo, no acoplamento da mini coluna de vidro ao injetor e também nas junções da bobina de reação. Um injetor, tipo proporcional modificado, foi empregado como unidade de comutação para a introdução das soluções, e um conector foi empregado para a confluência dos reagentes, ambos sendo confeccionados em acrílico.

4.1.2 Coluna de vidro

Para a pré-concentração de As foi empregada uma coluna de vidro (3,5 x 0,3 cm) contendo cerca de 70 mg do material adsorvente e lã de vidro silanizada nas extremidades para manter o sólido dentro da coluna, acoplada ao sistema FI, como pode ser observado na Figura 1.

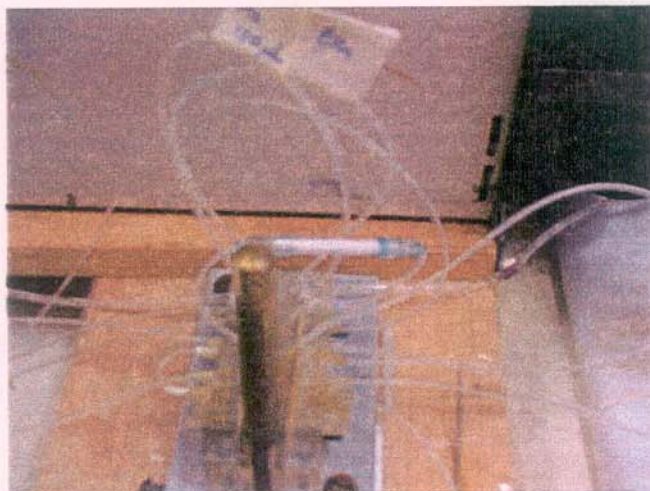


Figura 1: Mini coluna de vidro acoplada ao sistema FI.

4.1.3 Sistema de injeção em fluxo empregado na pré-concentração de arsênio

O esquema do sistema FI empregado na etapa de pré-concentração do As (Figura 2) foi proveniente de modificações do sistema FI-HG empregado por Moretto [6], que utilizou os seguintes parâmetros: configuração - zonas coalescentes em confluência; carregadores - H_2O para o NaBH_4 e HCl 1 mol L^{-1} para a amostra ($2,8 \text{ mL min}^{-1}$); volume de amostra e de NaBH_4 - $150 \mu\text{L}$; bobina de reação - 30 cm ; vazão do gás de arraste (N_2) - 90 mL min^{-1} e temperatura do atomizador - $900 \text{ }^\circ\text{C}$.

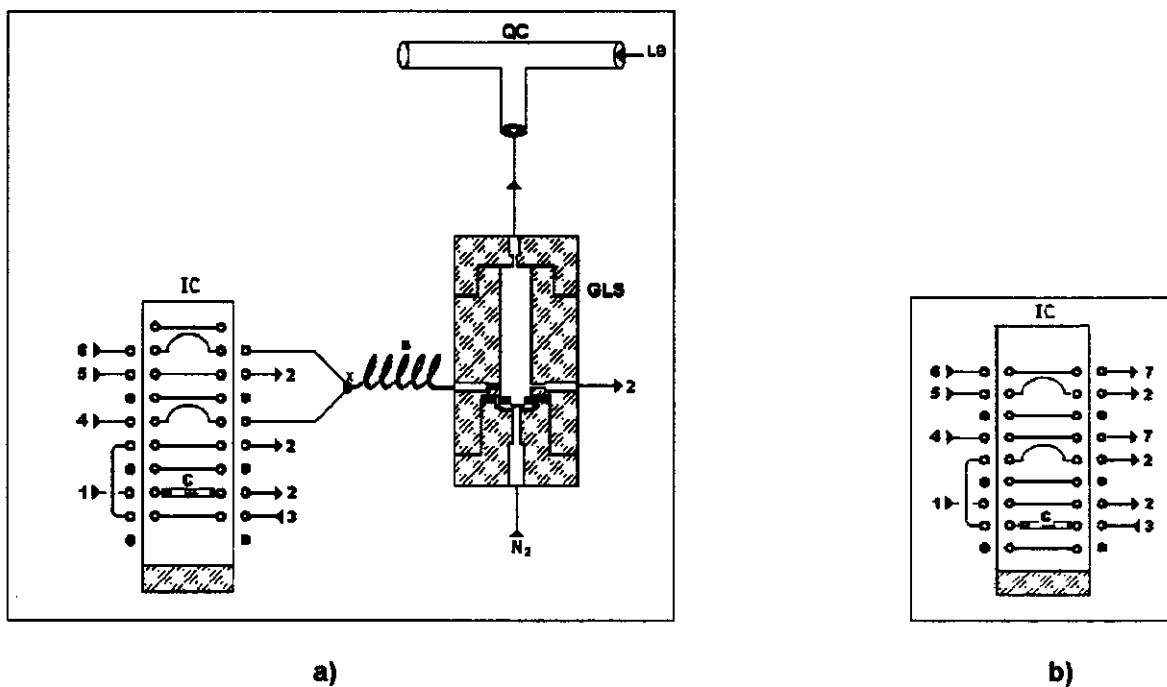


Figura 2. a) Esquema do sistema de pré-concentração de As acoplado ao sistema FIA-HG AAS (injetor na posição de pré-concentração): 1- amostra a $3,2 \text{ mL min}^{-1}$; 2- descarte aspirado; 3- eluente a $3,2 \text{ mL min}^{-1}$; 4- $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$ a $2,8 \text{ mL min}^{-1}$; 5- NaBH_4 1% (m/v) a $2,8 \text{ mL min}^{-1}$; 6- H_2O a $2,8 \text{ mL min}^{-1}$; 7- sistema HG AAS; IC - injetor empregado na etapa de pré-concentração; B- bobina de reação; X- ponto de confluência; GLS- separador gás-líquido; QC- atomizador e LB- caminho óptico; C- coluna de vidro contendo o material sólido.
b) Injetor comutador na posição de eluição.

O procedimento para a pré-concentração é efetuado da seguinte maneira: a solução contendo As passa através da coluna durante dois minutos, com o injetor na posição de pré-concentração. A seguir, o injetor é comutado para a posição de eluição (Figura 2b) durante o tempo necessário para o preenchimento da alça de

amostragem (150 μL) e esse tempo é marcado com o auxílio de um cronômetro. Em seguida, o injetor é comutado novamente para a posição de pré-concentração, enviando o As eluído para o sistema de HG, iniciando-se imediatamente um novo ciclo de pré-concentração. O eluato, quando entra em contato com o borohidreto de sódio, no ponto de confluência, gera a arsina que é separada da fração líquida no separador gás-líquido e transportada até o atomizador com o auxílio do gás de arraste (N_2).

4.1.4 Separador gás-líquido

O separador gás-líquido tipo varredura [24] foi confeccionado em acrílico, com 6 cm de altura e 1 cm de diâmetro interno, contendo uma placa porosa de vidro. Neste separador os orifícios de entrada da mistura reacional e do descarte posicionam-se na mesma altura, resultando na presença de um volume de residência de 300 μL no interior do separador. A fração líquida é continuamente aspirada pela bomba peristáltica. Na extremidade inferior do separador, um fluxo de N_2 , usado como gás de arraste na vazão de 90 mL min^{-1} , controlado por um regulador de vazão de gás (Vogtlin), transporta a arsina até o atomizador.

A cada semana de uso do separador, recomenda-se limpar a placa porosa com HNO_3 10 % (v/v), à quente e, em seguida, lavar com água desionizada e secar à temperatura ambiente.

4.1.5 Atomizador eletrotérmico

O atomizador é confeccionado em quartzo, contendo dois tubos conectados na forma de um "T", com câmara de atomização de 17 cm de comprimento e 8 mm de diâmetro interno e câmara de introdução de 10 cm de comprimento por 2 mm de diâmetro interno. A câmara de atomização foi recoberta com dois metros de fio de Ni-Cr nº 25 (8,4 Ω/m ; diâmetro de 0,45 mm), simetricamente, o qual atua como resistência elétrica. Sobre esta resistência enrolou-se um fio de amianto para isolamento térmico. Uma capa de alumínio envolve o atomizador a fim de fornecer temperaturas mais elevadas e minimizar as trocas de calor com o ambiente. Nas extremidades da resistência de Ni-Cr, conectou-se o regulador de voltagem tipo Varivolt e a câmara de atomização foi calibrada verificando-se a temperatura no interior da mesma com o auxílio de um pirômetro Cr-Al (Engro, modelo 455L).

4.1.5.1 Limpeza do atomizador

A limpeza do atomizador é efetuada lavando-o internamente com ácido fluorídrico 1:10 (v/v) durante 15 minutos e, a seguir, com água desionizada. Este tratamento evita a presença de sítios ativos (silanóis) que catalisam a recombinação dos radicais H^\bullet e OH^\bullet durante o mecanismo de atomização. Seca-se em estufa à aproximadamente 100 °C. Preenche-se o atomizador com solução silanizante (diclorodimetil-silano 5 % (m/v) em tolueno), e mantém-se o atomizador preenchido

com esta solução por 4 horas. Seca-se em estufa por 2 horas, a 110 °C, passando a seguir um fluxo de nitrogênio gasoso.

4.1.5.2 Calibração do atomizador

Considerando que a arsina sofre atomização a uma temperatura de 900 °C [3], para calibrar o atomizador, as extremidades do fio de Ni-Cr foram conectadas ao regulador de voltagem Varivolt e, com o auxílio de um pirômetro Cr-Al, a temperatura no interior da câmara de atomização foi medida em diferentes posições, a partir do seu ponto central (conexão do T), na presença da capa de alumínio. Verificou-se a variação da temperatura, à medida que a tensão no Varivolt foi sendo modificada.

4.1.6 Sistema de detecção (AAS)

Espectrômetro de Absorção Atômica Intralab, modelo Gemini AA 12/1475 (VARIAN), equipado com lâmpada de cátodo ôco de arsênio e lâmpada de deutério como corretor de fundo. O comprimento de onda selecionado para a determinação de arsênio é 193,7 nm e a corrente máxima para operação da lâmpada é 10 mA. As medidas de absorbância foram registradas em altura de pico.

4.1.7 Sistema digestor utilizado para a amostra de sedimento de rio.

Foi utilizado um sistema de microondas fechado (Qwave-3000, Questron Corporation, USA) equipado com sensores de temperatura e pressão e magnetron de 2450 MHz com potência nominal 1200 W.

4.2 Reagentes e soluções

Todas as soluções foram preparadas com reagentes de grau analítico e água desionizada de alta pureza (18,2 M Ω cm) purificada através do sistema Milli-Q (Millipore, USA).

4.2.1 Soluções padrão de arsênio

Solução de As (III), 1004 mg L⁻¹, foi preparada a partir de As₂O₃ (99,5 %, Carlo Erba) em 25 mL de NaOH 20 % (m/v) seguida da adição de 2 gotas de fenolftaleína e neutralização com HCl 20 % (v/v). O volume final foi elevado a 1000 mL usando HCl 1,0 mol L⁻¹. Estocou-se esta solução em frasco de polietileno e sob refrigeração.

Solução de As (V), 1000 mg L⁻¹, foi preparada pela diluição da ampola Tritisol (Merck) em água desionizada e o volume da solução foi completado em um balão 1000 mL.

As soluções de trabalho foram preparadas diariamente por diluição das soluções padrão de arsênio, utilizando-se micropipeta Gilson®.

4.2.2 Demais materiais, reagentes e soluções

Os seguintes materiais foram testados como sorventes para a pré-concentração:

- Tionalida (p.a., Riedel , Haëneg) imobilizada sobre sílica gel cromatográfica 35-70 mesh (Merck);

- Dietilditiofosfato de amônio (Aldrich) sobre sílica C₁₈.

- Hidróxido duplo lamelar, sintetizado por Ferreira, O. P.[53];

- Alumina ácida ativada, 150 mesh (Brockmman, Aldrich);

- Zeólitos Y, 13X, 5A (Merck);

- Sílica gel modificada com óxido de zircônio, sintetizada por Yamashita, M *et al.* [54];

- Sílica gel modificada com óxido de zircônio, sintetizado por Peixoto, C. R. M. [55];

A solução de borohidreto de sódio (NaBH₄ 95 %, Nuclear) é preparada em 100 mL de KOH 0,05 mol L⁻¹(Merck), armazenada em frasco de polietileno e estocada sob refrigeração, mantendo-se estável por 7 dias.

As soluções de ácido clorídrico foram preparadas a partir do ácido concentrado (37 % em peso e $d=1,19 \text{ g mL}^{-1}$, Merck ou Carlo Erba) em água desionizada.

A solução tampão ácido acético/acetato de sódio ($\text{pH} = 4,65$) foi preparada pela mistura de 50 mL de ácido acético glacial $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (p.a., Quimis) com 50 mL de solução de acetato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (Merck).

A solução tampão biftalato de potássio/ hidróxido de sódio ($\text{pH} = 5,00$) foi preparada a partir de biftalato de potássio $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ (Qeel) e hidróxido de sódio $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ (Carlo Erba).

Utilizou-se L-cisteína 95 % Vetec e Synth.

O ajuste do pH foi realizado utilizando-se HCl e NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

A exatidão do método proposto foi verificada com amostras de água de referência certificadas (CRM-TMDW e NIST-SRM 1640) e amostra de sedimento de rio de referência certificada (CRM - BCR- 320).

4.3 Avaliação dos materiais como suportes para pré-concentração em linha

Todos os materiais escolhidos foram testados preenchendo uma mini coluna de vidro ($3,5 \times 0,3 \text{ cm}$) e acoplando-a no sistema de pré-concentração da Figura 2. A etapa de eluição foi feita com o reagente mais indicado na literatura, para cada material adsorvente. A avaliação desses materiais foi baseada nas intensidades dos sinais analíticos após a etapa de pré-concentração comparando-os com os sinais

obtidos sem a etapa de pré-concentração. Para tal, uma solução de As (III) contendo $15 \mu\text{g L}^{-1}$ foi utilizada.

A possível interação entre o arsênio e os respectivos materiais também foi analisada por Fluorescência de Raios-X (XRF) utilizando-se, para isso, um Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X de Energia Dispersiva, Shimadzu, série EDX-700, equipado com tubo de raios-X de Rh. As medidas foram realizadas sob vácuo na voltagem de 50 kV com variação de corrente entre 1 até $1000 \mu\text{A}$. O detector do equipamento é do tipo Si(Li) e trabalhou-se com área de irradiação de 10 mm de diâmetro, utilizando-se filtro de Ni e leitura na linha $K\alpha = 10,532$, do As.

Com exceção dos zeólitos, os compostos foram colocados nas celas específicas do equipamento de XRF e levados para serem irradiados. Após essa etapa, os mesmos foram retirados da cela, colocados na mini coluna e levados para uma etapa de 2 minutos de pré-concentração com uma solução contendo $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de As (III). Esses materiais foram secos à temperatura ambiente e novamente irradiados para posterior análise.

Os zeólitos foram colocados em contato com a solução de arsênio em um béquer e secos à temperatura ambiente para posterior análise.

4.4 Otimização dos parâmetros do sistema de pré-concentração do As.

Para avaliar as variáveis que afetam a pré-concentração do As inorgânico total, empregou-se o método univariado analisando-se o efeito dos seguintes parâmetros:

- natureza e concentração do eluente;
- vazão e tempo de pré-concentração;
- vazão e tempo de eluição;
- pH de adsorção;
- estudo do tampão;
- quantidade de material adsorvente;
- tamanho de partícula da sílica modificada com óxido de zircônio;
- reagente pré-redutor do As (V) inorgânico;
- efeito dos íons concomitantes como possíveis interferentes.

4.5 Amostras

4.5.1 Água mineral

As amostras de dois diferentes fornecedores comerciais de água mineral foram analisadas. Alíquotas de 80,0 mL foram transferidas para béqueres e tratadas com 0,1 g de L-cisteína, por 30 minutos, em meio ácido. O pH da solução foi ajustado para 5 com gotas de solução diluída de NaOH. Transferiu-se a solução para

um balão volumétrico de 100,0 mL, avolumando-o com água desionizada. Para os experimentos de adição e recuperação do analito, uma das amostras foi enriquecida com $1 \mu\text{g L}^{-1}$ de As (III) enquanto outra foi enriquecida com $2 \mu\text{g L}^{-1}$ de As (III). A seguir, as amostras foram introduzidas no sistema de pré-concentração em linha.

4.5.2 Água potável

Uma amostra de água potável, proveniente de um bebedouro do IQ-UNICAMP, foi analisada e seu preparo seguiu o procedimento descrito acima para água mineral. Nesse caso, o experimento de adição e recuperação do analito foi realizado enriquecendo a amostra com $2 \mu\text{g L}^{-1}$ de As (III).

Para a amostra de água certificada CRM-TMDW – *Trace Metals in Drinking Water*, alíquotas de 10,0 mL foram transferidas para béqueres e tratadas com 0,1g de L-cisteína, por 30 minutos. O pH da solução foi ajustado para 5 com gotas de solução diluída de NaOH. Transferiu-se a solução para um balão volumétrico de 100,0 mL, avolumando-o com água desionizada.

4.5.3 Água natural

As amostras de água de rio, das bicas e da mina das cidades de Ouro Preto e Mariana – MG, foram coletadas em frascos de polietileno previamente descontaminados com HNO_3 10 % (v/v). Elas foram acidificadas com HCl de maneira

a obter um pH em torno de 1, valor este medido com auxílio de papel indicador (Merck), e armazenadas em geladeira.

Para a análise dessas amostras, alíquotas de 1, 5, 10 ou 80 mL (dependendo da amostra) foram transferidas para béqueres e tratadas com 0,1 g de L-cisteína, por 30 minutos. O pH da solução foi ajustado em torno de 5 com gotas de solução diluída de NaOH. Transferiu-se a solução para um balão volumétrico de 100,0 mL, avolumando-o com água desionizada. O experimento de adição e recuperação do analito também foi realizado e as amostras foram enriquecidas com $2 \mu\text{g L}^{-1}$ de As (III). A seguir, as amostras foram introduzidas no sistema de pré-concentração em linha.

Para a amostra de água certificada NIST – SRM 1640 *Trace Metals in Natural Water*, alíquotas de 3,50 mL foram transferidas para béqueres e tratadas com 0,1g de L-cisteína, por 30 minutos. O pH da solução foi ajustado em torno de 5 com gotas de solução diluída de NaOH. Transferiu-se a solução para um balão volumétrico de 50,0 mL, avolumando-o com água desionizada. A seguir, as amostras foram introduzidas no sistema de pré-concentração em linha.

4.5.4 Sedimento de rio

Para cada replicata, 250 mg de sedimento foram transferidos para frascos de digestão e 5 mL de água régia (3:1, HCl concentrado : HNO₃ concentrado) foram adicionados aos frascos. Após 20 minutos, 2,5 mL de HF também foram adicionados

aos frascos, os quais foram fechados e introduzidos no forno de microondas. O programa utilizado para a digestão está descrito na Tabela 1. As soluções finais foram aquecidas a 75 °C e transferidas quantitativamente para balões volumétricos de 50,0 mL com HCl 1 mol L⁻¹

Tabela 1. Programa utilizado no forno de microondas para digestão de sedimento de rio.

Etapa	Potência / W	Tempo / minutos
1	200	3
2	400	5
3	600	5
4	700	20
5	80	2

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Utilizando o sistema FI-HG AAS proposto na Figura 2, foram otimizados os parâmetros envolvidos na pré-concentração de arsênio, incluindo os diferentes tipos de materiais adsorventes. Os resultados mostrados a seguir representam a média da absorbância medida ($n = 3$), para os experimentos efetuados.

5.1 Calibração do atomizador eletrotérmico

A temperatura de atomização da arsina é um dos parâmetros que necessitam ser otimizados e controlados, visando garantir a eficiência do processo de formação dos átomos de arsênio. A calibração do atomizador é uma etapa fundamental para a determinação de arsênio e, na prática, estabelece a voltagem aplicada pelo Varivolt. Os resultados obtidos (Figura 3) mostram que o Varivolt deve ser ajustado de forma a fornecer cerca de 100 V ao sistema, o que garante uma temperatura em torno de 900 °C, adequada para a atomização da arsina.

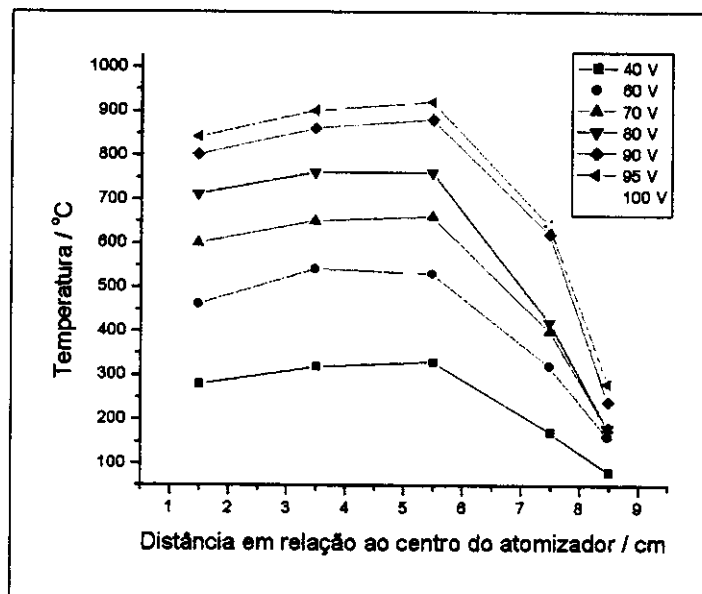


Figura 3: Calibração da temperatura do atomizador eletrotérmico.

5.2 Avaliação de diferentes materiais para a pré-concentração de As

Alguns materiais foram selecionados e testados no sistema de pré-concentração de As, considerando as suas características e as do analito. Esses materiais foram classificados como agentes complexantes orgânicos (tionalida e dietilditiofosfato de amônio) e adsorventes inorgânicos (zeólitos, hidróxido duplo lamelar, alumina ácida e sílica gel modificada com óxido de zircônio)

Tionalida immobilizada em sílica gel

A sílica gel é uma matriz porosa amorfa de composição $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Sua estrutura consiste em uma rede tridimensional de grupos $[\text{SiO}_4]$ tetraédricos interligados. Na superfície existem dois tipos de grupos: silanol (Si-OH) e siloxano (Si-O-Si) e, principalmente através dos grupos silanóis, é possível um grande número de reações de modificação de superfície, pelas quais diferentes espécies podem ser immobilizadas na matriz. Podem ser obtidos assim, sólidos com diferentes propriedades químicas na superfície, mantendo, porém, as propriedades mecânicas da sílica, como a sua rigidez, porosidade, tamanho de partículas e de poros definidos, alta área superficial, não inchamento em presença de solventes e estabilidade térmica e química [55].

A superfície da sílica pode ser modificada tanto por grupos orgânicos (organofuncionalização) como por grupos inorgânicos (inorganofuncionalização), bem como por complexos metálicos, compostos organometálicos e óxidos metálicos [55].

O agente complexante tionalida, 2-mercapto-N-2-naftilacetamida, foi immobilizado sobre a sílica gel seguindo procedimento da literatura [56], que o descreve como um reagente seletivo para As (III) em meio ácido (HCl 4 % v/v), permitindo a separação seletiva de As (III) e As (V) [56,57]. A interação da tionalida com o arsênio se dá pelo átomo de enxofre presente na molécula (Figura 4), que tem grande afinidade pelo As (III), formando um complexo estável. Uma possível

descomplexação ocorre com a oxidação do arsênio complexado, uma vez que a tionalida não forma complexo com o As (V), liberando-o para o meio.

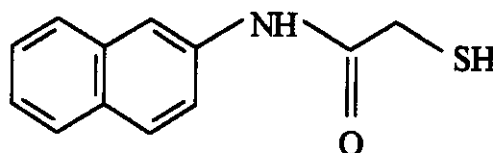


Figura 4: Estrutura do 2-mercapto-N-2-naftilacetamida.

Testou-se então esse composto no sistema de pré-concentração proposto. Os resultados não foram satisfatórios, mostrando que, provavelmente, a etapa de eluição não foi eficiente utilizando ácidos nítrico, sulfúrico ou clorídrico, diluídos, como eluentes.

Esses ácidos podem não terem sido capazes de oxidar ou extrair (no caso do HCl) todo o As (III) complexado com a tionalida e, portanto, não foram capazes de eluir o analito quantitativamente a ponto de fornecer um aumento no sinal do As após a etapa de pré-concentração, comparado com o sinal sem a etapa de pré-concentração.

Outro fato importante é que esses agentes oxidantes, presentes no sistema de geração da arsina, podem estar afetando a sua formação, uma vez que é imprescindível um ambiente redutor para que o hidreto de arsênio seja gerado. Devido a esses inconvenientes, optou-se por testar outros materiais que não necessitassem alterar as condições do sistema de geração do hidreto, já otimizadas.

Ainda vale salientar que os resultados obtidos na análise por Fluorescência de Raios γ para o As complexado com a tionalida não foram satisfatórios, uma vez que não foi possível observar sinais do analito adsorvido no material. Uma possível explicação para isso pode ser o fato de ter sido utilizada baixa concentração do arsênio para esse teste ($0,1 \text{ mg L}^{-1}$) e a técnica não ter sensibilidade suficiente para detectar esses teores.

Dietilditiofosfato (DDTP) de amônio sobre sílica C₁₈

Os ditiofosfatos são reagentes conhecidos por formar complexos com arsênio [39,46,50]. A estrutura desse reagente (Figura 5) contém átomos de enxofre, que interagem fortemente com o As (III), formando complexos bastante estáveis com este elemento.

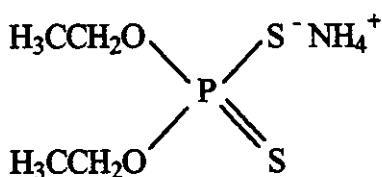


Figura 5: Estrutura do dietilditiofosfato de amônio.

A especiação inorgânica entre As (III) e As (V) pode ser realizada devido à seletividade desse composto, mas um fato importante é que essa reação é altamente dependente da natureza e concentração do ácido usado para a redução do arsênio.

Ácidos nítrico e sulfúrico devem ser evitados uma vez que podem converter o arsenito em arsenato.

A partir dessas informações, testou-se o DDTP como agente complexante para As em meio de HCl 4% (v/v), sobre sílica C₁₈ como material sorvente para pré-concentração em linha e posterior determinação por espectrometria de absorção atômica.

Os resultados preliminares, com a etapa de pré-concentração, mostraram baixos valores de absorbância e sinais não repetitivos, provavelmente, devido à grande quantidade de bolhas formadas. Essas bolhas devem-se ao excesso de gás hidrogênio e gás carbônico que geralmente ocorre na presença de compostos orgânicos. Neste caso, deveria ser utilizado um agente anti-espumante, o que minimiza a formação de bolhas, para uma posterior avaliação do material como sorvente. Entretanto, procurou-se evitar a adição de outros reagentes ao sistema e, dessa forma, foram testados outros materiais com características sorventes, que possibilitassem a pré-concentração em linha do arsênio.

Outros agentes complexantes, como os derivados de ditiocarbamatos, são bastante utilizados para pré-concentrar arsênio, porém envolvem o uso de solventes orgânicos, como o etanol, na etapa de eluição. Como estes eluentes não podem ser utilizados no sistema de geração de hidretos empregado [6], uma vez que suprime o sinal do As, investigou-se a possibilidade de utilizar sorventes inorgânicos.

Zeólitos

A literatura registra poucos trabalhos de pré-concentração utilizando zeólitos, que são aluminossilicatos de composição básica: $M_{x/n} [(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot zH_2O$, na qual M geralmente é Na ou K, ou ambos [58]. Assim, o zeólito natural clinoptilolite, de estrutura básica $(Na,K)_6[(AlO_2)_6(SiO_2)_{30}] \cdot 24H_2O$, foi utilizado por Elizalde-Gonzales *et al.* [59] para pré-concentração de As e remoção desse elemento de águas naturais e potável enquanto Peña *et al.* [60] utilizaram zeólitos sintéticos dos tipos A e X como material sorvente para pré-concentração em linha de cobre e determinação por FAAS.

Neste trabalho, foram testados 3 diferentes tipos de zeólitos no sistema proposto: 5A, 13X e Y. Entretanto, esses zeólitos apresentam-se na forma de um pó fino, ou seja, com partículas muito pequenas, que obstruíram o sistema de fluxo, impossibilitando o seu uso na mini coluna. Dessa forma, não foi possível adaptá-los como material sorvente no sistema de pré-concentração em linha.

Ainda vale ressaltar que os resultados obtidos na análise por Fluorescência de Raios-X também não forneceram indícios sobre a retenção do analito no material sorvente, nas condições utilizadas.

Hidróxido duplo lamelar

Os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL) são materiais porosos bidimensionais que pertencem à família das argilas aniônicas. Apresentam fórmula geral $M^I_x M^{II}_y$

$(OH)_{2x+3y-nz}(A^{n-})_z \cdot tH_2O$, onde M^{II} e M^{III} são metais di e trivalentes e A^{n-} é um ânion, e possuem camadas carregadas positivamente, levando à necessidade de ânions interlamelares para compensar tais cargas. Na superfície externa dos HDL também existem cargas positivas residuais, como pode ser observado na Figura 6 [53].

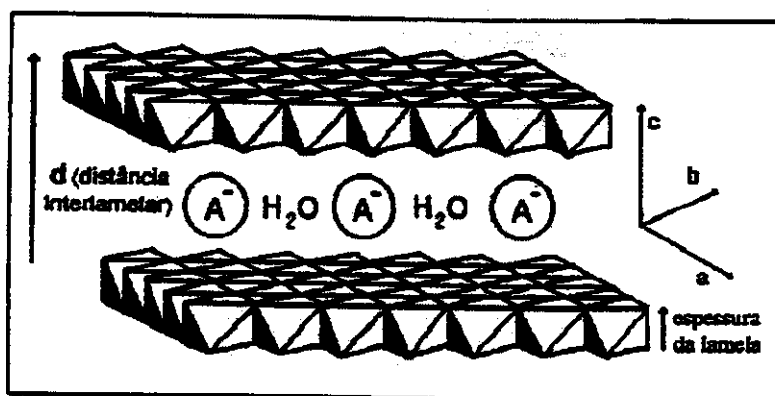


Figura 6: Estrutura básica de um hidróxido duplo lamelar.

Dessa forma, tais materiais podem atuar como sorventes de espécies aniônicas solubilizadas em água, como o arsênio, que pode encontrar-se na forma de ânion. Esse procedimento é particularmente útil para estudos ambientais, uma vez que algumas dessas espécies solubilizadas em água podem trazer algum risco para o meio ambiente.

O HDL testado foi sintetizado contendo Al^{3+} como cátion trivalente e Mg^{2+} como cátion divalente, sendo o NO_3^- o ânion da região interlamelar [53]. Sendo assim, o composto apresenta características bastante interessantes para ser

utilizado num sistema de pré-concentração, uma vez que pode reter o analito na superfície do material, por interação iônica, e nas lamelas, por troca iônica.

Os resultados obtidos mostraram uma possível sorção do arsênio sobre o HDL, evidenciada pelo aumento da absorbância no primeiro ciclo pré-concentração. Entretanto, os sinais seguintes não foram repetíveis, indicando que não ocorre a regeneração da coluna, durante a etapa de eluição, para a realização dos próximos ciclos de pré-concentração.

A análise por Fluorescência de Raios γ , também não forneceu subsídios suficientes para confirmar a presença de arsênio no material sorvente.

Dessa forma, os estudos com este material foram interrompidos para dar continuidade aos testes com os outros compostos selecionados. Cabe salientar que, como nos casos anteriores, foram utilizadas as condições pré-estabelecidas para a determinação de arsênio.

Alumina Ácida (AA)

A alumina ou trióxido de alumínio, usualmente representada por Al_2O_3 , em suas diversas formas, é largamente empregada como catalisador, adsorvente e outros fins. Constitui-se de um material cerâmico de várias propriedades físico-químicas de interesse tecnológico como alta dureza, resistência à muitos reagentes químicos e, ainda, alta resistividade elétrica e térmica [61].

A alumina vem sendo utilizada como suporte sólido para pré-concentração já há algum tempo, podendo apresentar-se sob diferentes formas [44] (Figura 7) e

Sílica Gel modificada com óxido de zircônio

A sílica gel inorganofuncionalizada com óxido de zircônio pode ser descrita como $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$. Os métodos mais usados para obtenção de óxidos metálicos modificados são impregnação, troca iônica e enxerto, sendo este último o método utilizado na reação de inorganofuncionalização [55]. Neste caso, o sólido é obtido pela reação em fase líquida do material sorvente com o íon metálico, na forma de haleto ou alcóxido. Através deste método de síntese, óxidos altamente dispersos têm sido obtidos, nos quais as propriedades morfológicas iniciais do material sólido, como granulometria, área superficial e porosidade permanecem praticamente inalteradas, observando-se a formação de ligação covalente entre o material sorvente e a espécie adsorvida [55].

A sílica gel quimicamente modificada tem sido largamente utilizada como fase estacionária para cromatografia líquida de alta eficiência, para imobilização de enzimas, de catalisadores e como adsorvente de íons metálicos de soluções aquosas e não aquosas.

O óxido de zircônio, imobilizado sobre a sílica gel (Figura 8), foi utilizado por Peixoto *et al.* [67], em 1992, como material sorvente para separação e pré-concentração de Cr (III) e Cr (VI) num sistema FI.

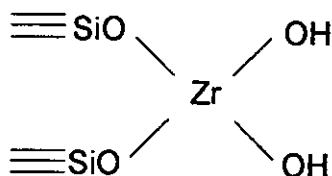


Figura 8: Estrutura do óxido de zircônio imobilizado em sílica gel.

O óxido de zircônio, por apresentar caráter anfótero, adquire carga positiva em meio ácido e carga negativa em meio básico. Além disso, apresenta um pH em que a partícula não está carregada, chamado ponto de carga zero (PCZ). Desse modo, o óxido de zircônio pode atuar como adsorvente tanto de cátions como de ânions [55].

Em 1997, Suzuki *et al.* utilizaram resinas esféricas porosas carregadas com óxido de zircônio monocíclico hidratado para remoção de As (III) e As (V) de soluções aquosas e a determinação do elemento foi feita por ICP OES após eluição com solução de NaOH [68]. Em 2001, o mesmo grupo de pesquisa estudou as características de adsorção e remoção de oxi-ânions de As e Se sobre poros de polímero carregado com óxido de zircônio hidratado [69].

Zhu e Jyo utilizaram zircônio (IV) sobre resinas quelantes em ácido fosfórico para remoção de As (V), encontrando evidências que indicam maior seletividade para retenção de As (III) [70].

Dessa forma, avaliou-se sílica gel modificada com óxido de zircônio como sorvente para pré-concentração em linha de As e os resultados obtidos com o material estão descritos mais adiante.

A interação do arsênio com a $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$, analisada por FRX, forneceu resultados que indicam a sorção do elemento nesse material.

Dessa forma, através da avaliação realizada para os diferentes materiais, tanto a alumina ativada na forma ácida como a sílica gel modificada com óxido de zircônio, mostraram ser adequados para a pré-concentração de As. Portanto, esses materiais foram escolhidos para dar continuidade ao trabalho proposto.

5.3 Otimização dos parâmetros para pré-concentração

O sistema de injeção em fluxo utilizado neste estudo foi previamente descrito e otimizado para a determinação de arsênio, sem a etapa de pré-concentração [6]. A adição da mini coluna de vidro implicou em várias mudanças, as quais implicaram na otimização de novos parâmetros, que foram avaliados pelo método univariado, para os sorventes selecionados: $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ e AA.

5.3.1 Eluente

Uma vez que o tipo de eluente pode comprometer significativamente a determinação de arsênio, a primeira variável a ser avaliada para os dois materiais sólidos foi a natureza do eluente.

Considerando que Sperling *et al.* [44] utilizaram HNO_3 1 mol L^{-1} e NH_3 0,5 mol L^{-1} como eluentes para Cr (III) e Cr (VI), respectivamente, quando a alumina foi empregada como material sólido num sistema de pré-concentração em linha, e

Ebdon *et al.* [62] também utilizaram o HNO_3 1 mol L^{-1} para remoção de As adsorvido em alumina, foram testados bases e ácidos, diluídos, como eluentes para o sistema proposto.

Considerando a alumina ácida e os sinais analíticos obtidos quando NaOH, KOH, HCl e HNO_3 foram utilizados como eluentes, uma maior eficiência pôde ser observada mediante o uso de HCl e, variando a concentração deste ácido, o HCl 3 mol L^{-1} mostrou ser o mais adequado, uma vez que garante a máxima eluição do analito da alumina, como mostra a Figura 9a. Utilizando a $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ como sorvente, foi possível observar um perfil semelhante àquele obtido com a AA, entretanto, o uso do HCl 2 mol L^{-1} é suficiente para garantir a máxima eluição do analito, como pode ser observado na Figura 9b. Dessa forma, esses reagentes foram escolhidos e utilizados para a otimização dos parâmetros seguintes.

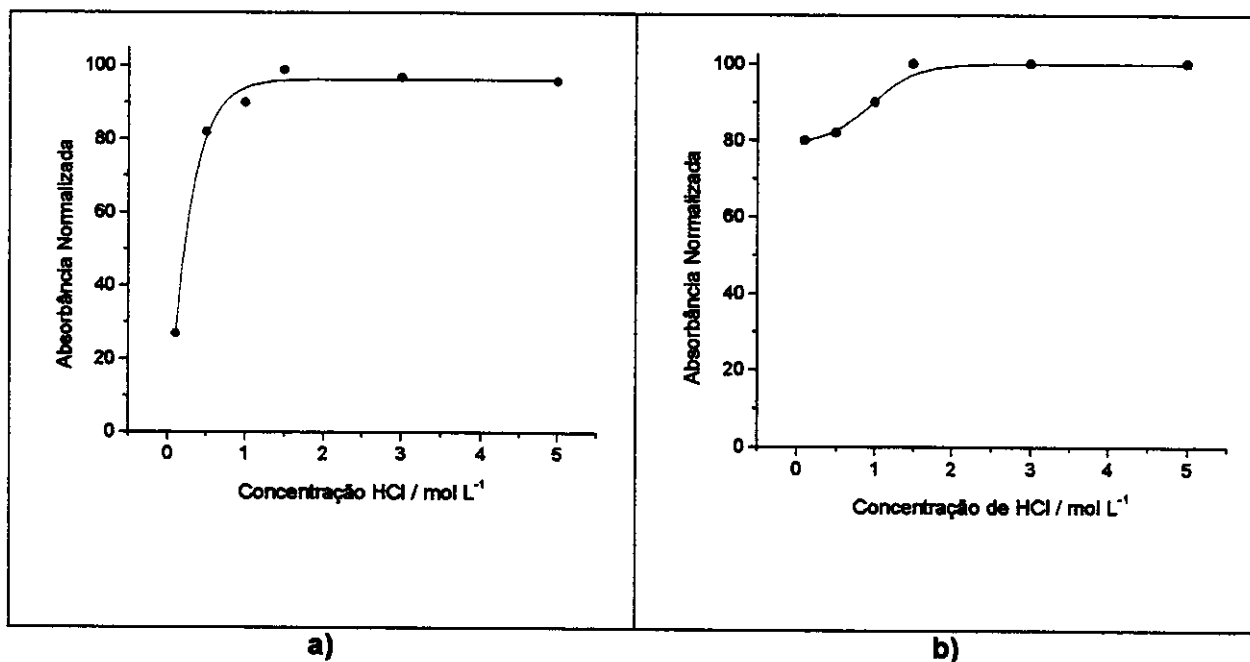


Figura 9: Efeito da concentração do eluente na determinação do arsênio. a) empregando AA, b) empregando a SiO₂/ZrO₂. Condições experimentais: solução de As (III): 15 µg L⁻¹, tempo de pré-concentração: 2 minutos, tempo de eluição: 8 segundos, vazão dos carregadores da solução e do eluente: 3,2 mL min⁻¹.

5.3.2 Vazão e tempo de pré-concentração

Diferentes vazões da amostra foram testadas com 1 e 2 minutos de pré-concentração. Há uma grande dependência entre essas duas variáveis, como pode ser observado nas Tabelas 2 e 3. Na vazão de 2,8 mL min⁻¹, os sinais são menores devido à menor quantidade de analito que passou pela coluna. Na vazão de 3,6 mL min⁻¹, provavelmente o tempo de contato entre analito e material sorvente é muito pequeno, enquanto que na vazão de 3,2 mL min⁻¹ foram obtidos melhores sinais

analíticos. Dessa forma, essa vazão foi fixada para um estudo mais aprimorado do tempo de pré-concentração (Figura 10 a e b).

Tabela 2: Efeito da vazão e do tempo de pré-concentração utilizando $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ como sorvente. Condições experimentais: solução As (III): $1,5 \mu\text{g L}^{-1}$, tempo de eluição: 8 segundos, vazão no carregador do eluente: $3,2 \text{ mL min}^{-1}$.

Vazão	A (1 min. de pré-concentração)	A (2 min. de pré-concentração)	Aumento do sinal analítico (%)
$2,8 \text{ mL min}^{-1}$	0,128	0,175	37
$3,2 \text{ mL min}^{-1}$	0,133	0,236	78
$3,6 \text{ mL min}^{-1}$	0,104	0,156	50

Tabela 3: Efeito da vazão e do tempo de pré-concentração utilizando alumina como sorvente. Condições experimentais: solução As (III): $1,5 \mu\text{g L}^{-1}$, tempo de eluição: 8 segundos, vazão no carregador do eluente: $3,2 \text{ mL min}^{-1}$.

Vazão	A (1 min. de pré-concentração)	A (2 min. de pré-concentração)	Aumento do sinal analítico (%)
$2,8 \text{ mL min}^{-1}$	0,070	0,091	30
$3,2 \text{ mL min}^{-1}$	0,080	0,115	44

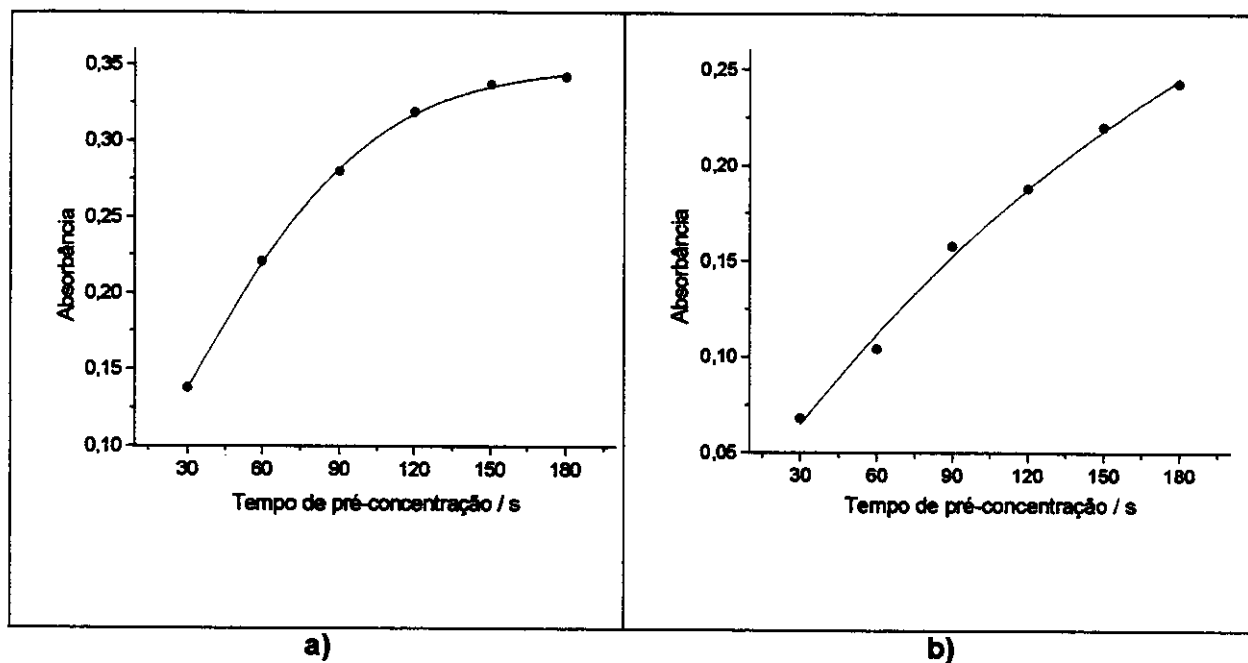


Figura 10: Curva do tempo de pré-concentração do arsênio: a) empregando a SiO₂/ZrO₂, b) empregando a AA. Condições experimentais: solução de As (III): 2 µg L⁻¹, tempo de eluição: 8 segundos, vazão nos carregadores da solução e do eluente: 3,2 mL min⁻¹.

Considerando que um tempo muito extenso para a etapa de pré-concentração foge a um dos objetivos do sistema que é proporcionar um método rápido de pré-concentração e que um aumento considerável no sinal de absorbância é obtido quando o tempo de pré-concentração passa de 1 minuto para 2 minutos, como mostra a Figura 10 (a e b), escolheu-se o tempo de 2 minutos de pré-concentração na vazão de 3,2 mL min⁻¹ para dar continuidade aos estudos utilizando tanto AA como a SiO₂/ZrO₂.

5.3.3 Vazão e tempo de eluição

O tempo de eluição, ou seja, o tempo necessário para extrair o analito do material sorvente e preencher a alça de amostragem, também foi estudado em diferentes vazões. A eficiência da eluição pode ser avaliada em função tanto da natureza e da concentração do eluente como da vazão de eluição. Utilizando $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$, e duas condições de fluxo ($2,8 \text{ mL min}^{-1}$ e $3,2 \text{ mL min}^{-1}$), para diferentes tempos de eluição, verifica-se que a vazão de $3,2 \text{ mL min}^{-1}$, utilizando o tempo de 7 segundos, para o preenchimento da alça de injeção da amostra e conseqüente comutação do injetor, fornece os melhores sinais, como pode ser observado através da Figura 11a. Assim, essas condições foram selecionadas e utilizadas nos estudos posteriores.

Já utilizando a alumina como suporte, variou-se o tempo de eluição entre 5 e 10 segundos com uma vazão de $3,2 \text{ mL min}^{-1}$. Nota-se, através dos resultados obtidos (Figura 11b), que o tempo de 8 segundos é o que fornece o melhor sinal analítico.

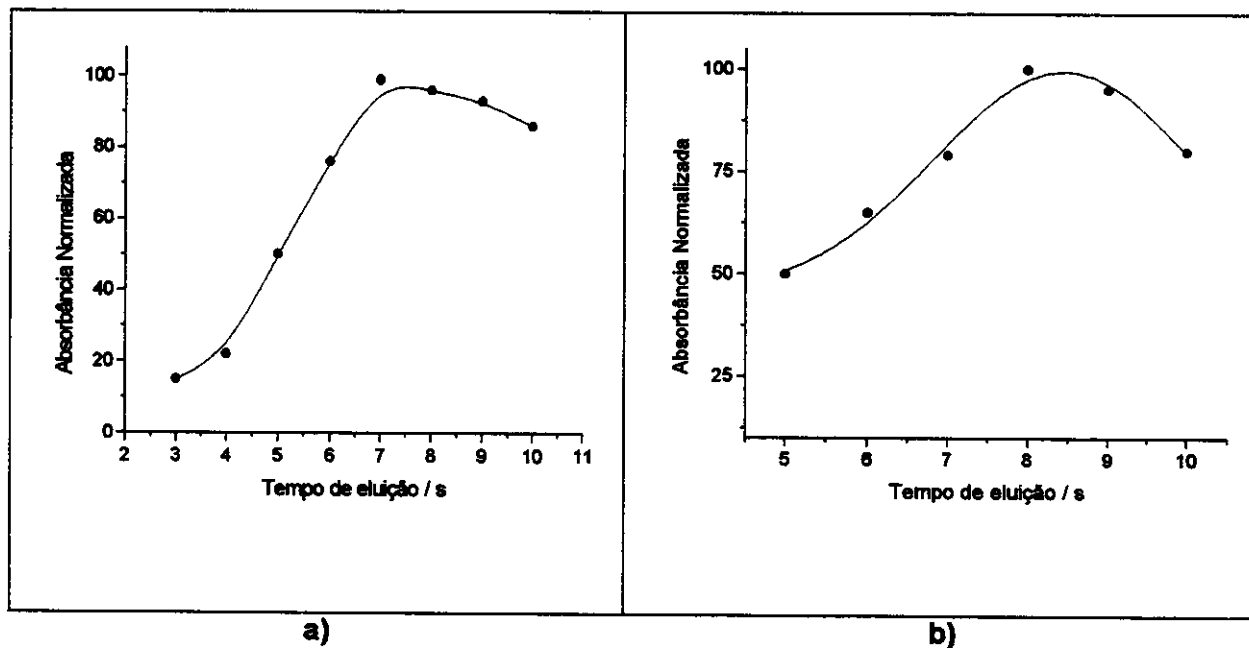


Figura 11: Efeito do tempo de eluição na determinação do arsênio: a) empregando a SiO₂/ZrO₂ b) empregando a AA. Condições experimentais: solução de As (III): 2 µg L⁻¹, vazão do eluente: 3,2 mL min⁻¹.

5.3.4 Otimização do pH de adsorção

Alumina ácida

Apesar da crescente utilização em procedimentos analíticos, existe pouca informação a respeito da cinética e do equilíbrio de adsorção de arsenito e arsenato sobre alumina. Grãos de alumina ácida são considerados esferas porosas com diâmetro constante e sítios de adsorção uniformemente distribuídos através dos

grãos. Com o auxílio da Figura 12 (a e b), podemos observar o comportamento da alumina e do arsenito em diferentes pH.

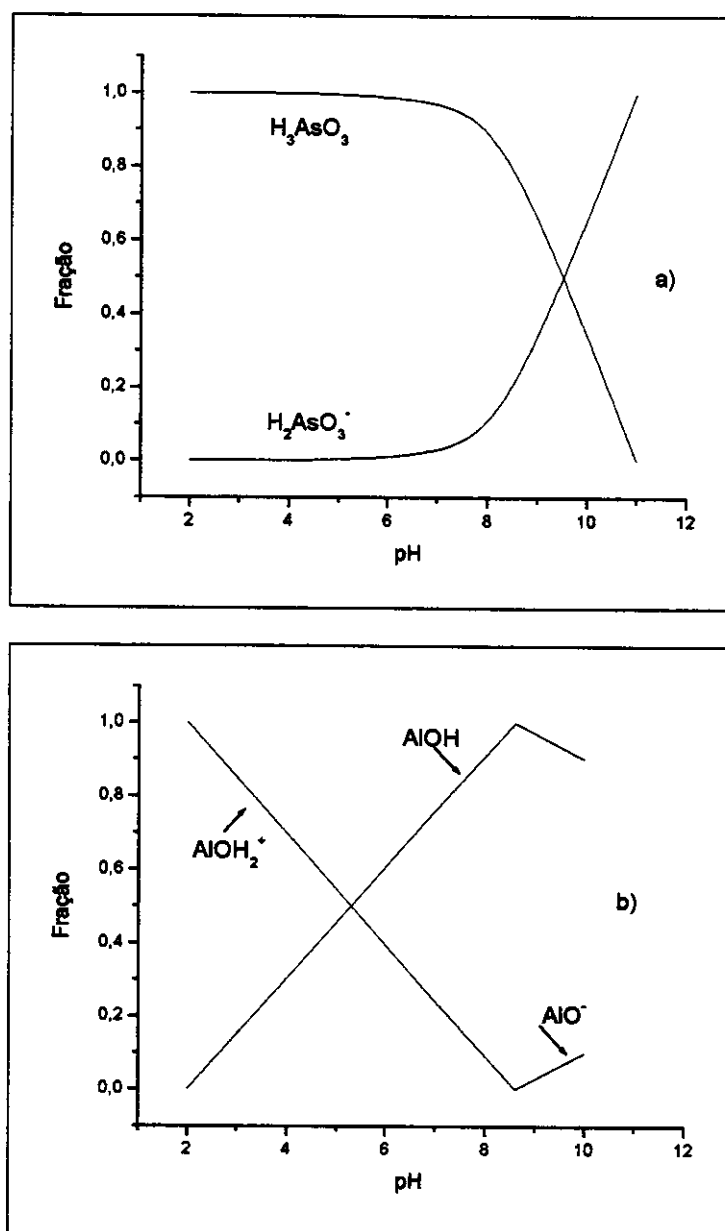


Figura 12: Estudos do comportamento de As (III) (a) e da alumina (b) frente a diferentes pH.

[65]

A adsorção do arsenito pode ocorrer em uma extensa faixa de pH, uma vez que o ponto isoelétrico (de carga zero = pH_{pze}) para diferentes tipos de alumina é em torno de 8,4 –9,1 e, assim, a superfície da alumina é carregada positivamente até $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pze}}$ [66].

Neste trabalho, foi realizado um estudo do pH de adsorção do As (III) utilizando a AA (Figura 13).

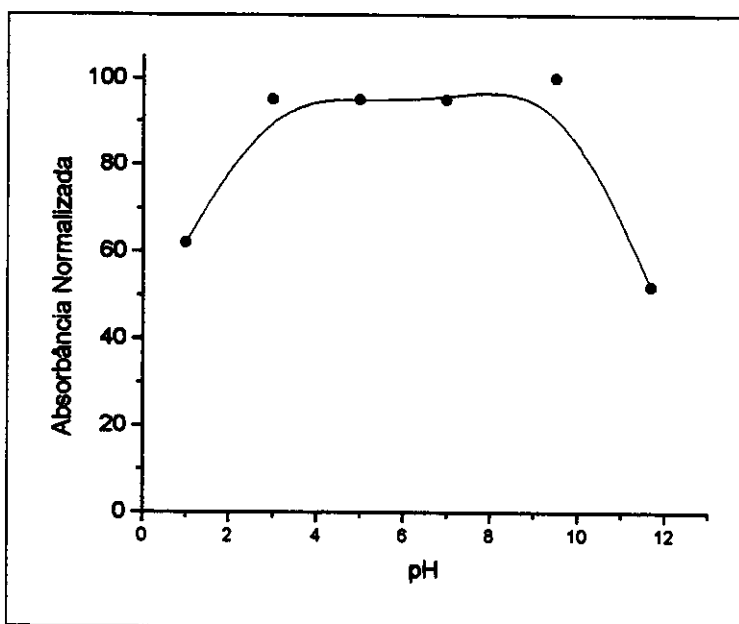


Figura 13: Estudo da adsorção de As (III) em diferentes condições de pH, empregando a AA.

Observa-se que a adsorção do arsenito aumenta com o crescimento do pH atingindo um patamar de adsorção entre 3 e 9. Em $\text{pH} > 10$ os sinais de absorvância diminuem novamente. Isso pode ser explicado pelo fato do arsenito (H_3AsO_3) assumir a forma não iônica em soluções de pH até $\sim 8,4$ (Figura 12) onde a interação por forças de Van der Waals entre o analito e a AA é a esperada. Para pH acima de 10, tanto a AA como o analito adquirem uma carga negativa, que acaba gerando uma pequena repulsão entre as espécies [66].

Dessa forma, o meio ácido foi escolhido para os estudos posteriores, abrangendo pH em torno de 5, o que garante um sorção eficiente do analito sobre a AA.

Sílica gel modificada com óxido de zircônio

A $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$, por apresentar caráter anfótero, adquire carga positiva em meio ácido e carga negativa em meio básico, o que lhe confere a característica de material sorvente de ânions em baixos pH [55]. Desse modo, avaliou-se o comportamento de soluções de As (III), no sistema de pré-concentração proposto, preparadas em diferentes pH (Figura 14).

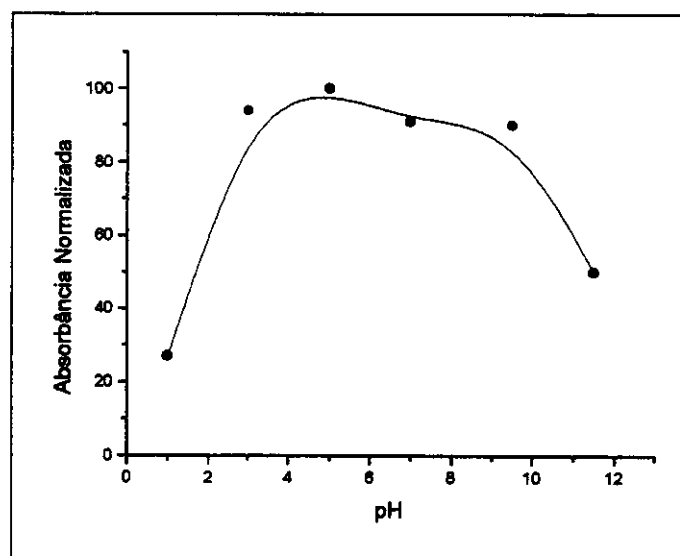


Figura 14: Estudo da adsorção de As (III) em diferentes condições de pH, empregando a $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$.

É possível observar que os resultados obtidos correspondem ao esperado, embora deva ser salientado que existe uma forte adsorção do analito mesmo em meio básico. Isso se dá pelo fato desse material não apresentar um ponto de carga zero muito bem estabelecido. Valores próximos ao 6,7 são os mais comuns, embora outros como 8,0, 5,5, 5,0, e 4,0 também estejam descritos na literatura [55]. Dessa forma, fica evidenciada a grande importância em se ter mais estudos referentes às propriedades desse composto, de forma que as características do material possam ser melhor esclarecidas.

Considerando os resultados obtidos, escolheu-se trabalhar em meio ácido (pH~5), que garante uma adsorção eficiente de As (III) sobre a sílica modificada.

5.3.5 Quantidade de material sólido

A Tabela 4 mostra o efeito da quantidade de material sólido e do tamanho da coluna em função do tempo de eluição, na pré-concentração de arsênio.

Tabela 4: Efeito da quantidade de $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ e do tamanho da coluna em função do tempo de eluição no sinal analítico do As após a pré-concentração. As condições utilizadas são as otimizadas, com solução padrão de As (III) de $1,5 \mu\text{g L}^{-1}$.

Tamanho da Coluna e Quantidade de Material	A (6 s para eluição)	A (7 s para eluição)	A (8 s para eluição)	A (9 s para eluição)
2,0 cm x 0,3 cm (~ 40 mg)	0,230	0,194	-	-
3,5 cm x 0,3 cm (~ 70 mg)	0,198	0,270	0,254	0,240
5,0 cm x 0,3 cm (~ 90 mg)	-	-	0,250	0,270

A menor coluna (2,0 x 0,3 cm) permite ser preenchida com pequena quantidade de material sólido, o que conseqüentemente diminui a quantidade do analito retido. A coluna de maior tamanho (5,0 x 0,3 cm) apresentou dificuldades de

acoplamento no injetor comutador do sistema. A coluna proposta inicialmente (3,5 x 0,3 cm), passível de ser preenchida com ~70 mg de ambos os materiais ($\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ ou AA) apresentou-se como a melhor configuração e também forneceu bons sinais analíticos. Desta forma, esta foi selecionada e utilizada nos estudos seguintes tanto para a $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ como para a AA.

5.3.6 Tamanho da partícula

A sílica é satisfatoriamente inerte na maioria de suas formas, mas sua reatividade aumenta notadamente com a diminuição do tamanho de suas partículas, ou seja, o aumento de subdivisões. Isto é, principalmente, resultado do aumento na concentração dos grupos silanóis (SiOH), que ocorre pelo aumento da área superficial; estes grupos estão presentes na superfície da sílica em temperaturas abaixo de 670K [71].

O processo sol gel é conveniente para preparar materiais como $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ com alto grau de pureza e homogeneidade [55], valendo ressaltar que sols são dispersões de partículas coloidais em um líquido e essas partículas são sólidas com diâmetro de 1-100 nm (10^{-9} m) [72].

Dessa forma, um estudo avaliando o tamanho de partículas do material sólido foi feito, utilizando a $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ com 4 diferentes tamanhos: 70-100 mesh (200 – 150 μm), 100-230 mesh (150 – 60 μm), 230-400 mesh (60 – 34 μm) e as obtidas pelo

processo sol gel (0,1 μm). Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 5, mostrando o efeito do tamanho de partícula na pré-concentração de arsênio.

Tabela 5: Efeito do tamanho de partícula da $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ na pré-concentração de arsênio. As condições utilizadas foram as já otimizadas, solução padrão de 15 $\mu\text{g L}^{-1}$ de As e 70 mg de material sorvente.

Tamanho de partícula	A
~ 200 – 150 μm	0,660
~ 150 – 60 μm	0,700
~ 60 – 34 μm	0,790
~ 0,1 μm	0,645

Nota-se que quanto menor o tamanho da partícula, maior o sinal analítico, com exceção para a partícula que foi sintetizada pelo processo sol-gel. Esse fato provavelmente não está relacionado à capacidade de adsorção do material, uma vez que a análise por XRF mostrou que o maior sinal do analito foi obtido para a $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ sintetizada pelo processo sol-gel, ou seja, com as menores partículas, de tamanho ~ 0,1 μm . Dessa forma, o princípio de que a reatividade aumenta notadamente com a diminuição do tamanho de suas partículas pode ser comprovado. Entretanto, o pequeno tamanho das partículas de $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$, sintetizada pelo processo sol-gel, causa alta pressão no sistema FI proposto, levando a problemas operacionais, como vazamentos, dificultando sua utilização. Assim, a

$\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ com tamanho de partículas entre 100-230 mesh, ou $\sim 150\text{--}60\ \mu\text{m}$, mostrou ser a mais adequada para ser utilizada no sistema proposto.

Em relação à alumina, esta apresenta um tamanho de partícula em torno de 150 mesh, que mostrou ser adequado para o sistema de injeção em fluxo utilizado.

5.3.7 Estudo da solução-tampão

O uso de uma solução-tampão para o ajuste do meio reacional é desejável, para preparar as amostras sem a necessidade de medir o pH antes da análise. Assim, foi realizado um estudo para verificar o efeito de diferentes soluções-tampão no sinal analítico do arsênio, embora as amostras de interesse estejam sempre estocadas em meio ácido.

A Tabela 6 mostra que o sinal analítico é bastante afetado quando se utiliza a $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$, enquanto AA é menos sensível à presença do tampão.

Tabela 6: Efeito de soluções-tampão no sinal analítico do As. Solução padrão de As (III): 1,5 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Tampão	A (solução sem tampão)	A (2 mmol L ⁻¹ de tampão)	A (5 mmol L ⁻¹ de tampão)
ácido acético 0,1 mol L ⁻¹ / acetato de sódio 0,1 mol L ⁻¹ , pH = 4,86	0,260 ^a	0,221 ^a	0,203 ^a
biftalato de potássio 0,2 mol L ⁻¹ / NaOH 0,2 mol L ⁻¹ , pH = 5,00	0,260 ^a	0,153 ^a	-

^a Valores obtidos empregando a SiO₂/ZrO₂, ^b Valores obtidos empregando a AA.

Dessa forma, optou-se por não utilizar solução-tampão, considerando, também, que a determinação do arsênio não é afetada por pequenas variações do pH utilizando tanto a SiO₂/ZrO₂ como a AA.

5.4 Estudo do pré-redutor

Tsalev e Zaprianov [7] relataram que o As (III) em rios e lagos pode representar até 8 % da quantidade de As total nesses ambientes; já em ambientes não aerados, como águas subterrâneas, esse valor pode chegar a 50 %.

Mandal *et al.* [5] descreveram o arsenato como o íon de As termodinamicamente mais estável em água de mar e que a relação entre arsenato e arsenito baseada em cálculos termodinâmicos, deveria ser 10²⁶:1 para ambientes

oxigenados em pH=8,1, por exemplo. Entretanto, estudos mostraram que esses teores variam geralmente entre 0,1:1 até 10:1 e que essa inesperada concentração de As (III) pode estar relacionada, pelo menos em parte, a reduções biológicas que ocorrem em água de mar.

De qualquer forma, a possibilidade do As (V) estar presente na matriz a ser estudada, que são águas de rios, minas e bicas e outras, é bastante alta e isso faz com que um estudo de pré-redução seja de grande importância. Isto geralmente envolve a adição de um reagente na amostra para garantir a redução de todo o As (V) presente na matriz para As (III), de forma que se possa ter uma análise confiável, onde o arsênio inorgânico total é determinado.

É interessante ressaltar que tanto a alumina quanto a sílica modificada com óxido de zircônio não são seletivas para As (III) ou As (V), ou seja, através de testes preliminares, esses materiais mostraram que adsorvem o analito em ambos os estados de oxidação e em diferentes condições de pH. Assim, a etapa de pré-redução é necessária para garantir que todo As inorgânico esteja no estado de oxidação mais favorável para a formação da arsina, que é o estado de oxidação +3.

A L-cisteína tem sido largamente utilizada como pré-redutor em sistemas que envolvem geração de hidretos e Tsalev *et al.* [73] descrevem algumas vantagens desse reagente quando comparado com outros pré-redutores como KI-ácido mineral e KI-ácido ascórbico. Assim, esse reagente foi avaliado em diferentes concentrações como pré-redutor de As (V) em meio ácido, utilizando 30 minutos para a reação. Esse tempo foi baseado em relatos da literatura [73,74] (Figura 15) e em testes

prévios, os quais não forneceram bons resultados quando se utilizou tempos menores.

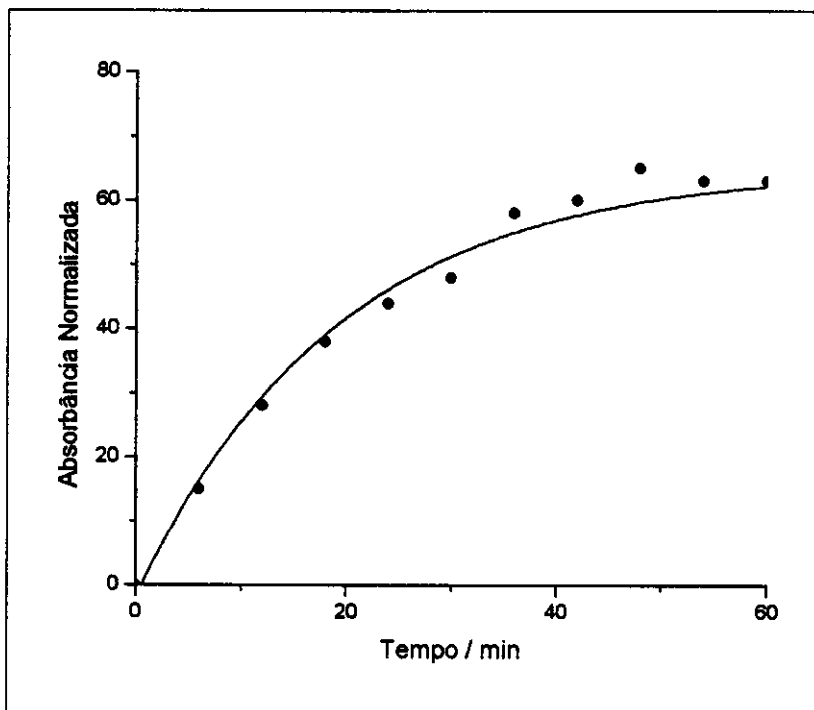


Figura 15: Estudo do tempo de redução do As (V) para As (III), à temperatura ambiente, utilizando L-cisteína como agente redutor [74].

Vale ressaltar que dentre esses testes, estudou-se o comportamento da L-cisteína em linha, ou seja, o reagente foi adicionado ao eluente para verificar se, enquanto a eluição ocorria, a pré-redução também pudesse estar ocorrendo. Entretanto, nenhum sinal referente à redução do As (V) foi observado, como já era de se esperar, uma vez que a literatura relata sobre necessidade de um aquecimento quando se pretende realizar essa etapa de redução rapidamente.

A passagem da amostra contendo L-cisteína, pela mini coluna preenchida com $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$, interferiu no sinal do As (Figura 16). Entretanto, soluções contendo até $2 \mu\text{g L}^{-1}$ de As (V) mesmo na presença de As (III), podem ser analisadas sem problemas quando 0,1 g de L-cisteína está presente em solução como pré-redutor. Esta foi a quantidade suficiente para reduzir todo As (V) para As (III) e igualar os sinais de absorvância obtidos.

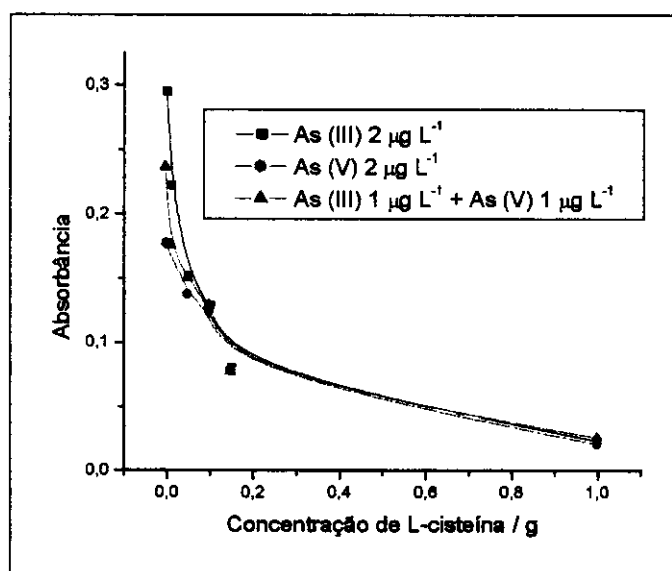
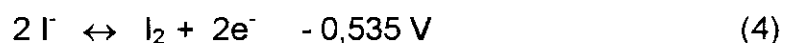


Figura 16: Estudo da concentração de L-cisteína necessária para pré-redução de As (V). As soluções foram testadas utilizando a sílica modificada como material sólido.

O comportamento da alumina frente à solução contendo 0,1g de L-cisteína também foi investigado. Verificou-se a mesma eficiência da pré-redução do As (V), entretanto, sem interferência no sinal analítico.

A mistura clássica de iodeto de potássio:ácido ascórbico (representada por KI:AscA) também foi testada como uma mistura pré-redutora de As (V). Deve-se ressaltar que o ácido ascórbico, utilizado na ausência de KI, não permite uma redução efetiva do As (V), devido ao seu fraco poder de redução frente à estabilidade desse analito. Por outro lado, quando se utiliza somente o KI como redutor, este reduz o arsênio mas gera o gás I₂, que além de elevar o sinal de fundo, é um interferente do sistema, por ser um gás oxidante. Além disso, pode ocorrer a formação de AsI₃, que consome arsênio afetando a formação da arsina. Dessa forma, o uso mais adequado desses reagentes para a pré-redução seria a mistura de KI:AscA, onde o AscA ajuda a reduzir o excesso de I₂ formado pelo KI, segundo a equação [75]:



Assim, diferentes proporções de KI:AscA (0,05:0,1 %; 0,1:0,2 %; 0,2:0,4 % e 0,5:1 %) foram testadas para a pré-redução do As (V) em HCl 1 mol L⁻¹, deixando a reação acontecer durante 30 minutos, tempo otimizado por Moretto, porém utilizando HCl 5 mol L⁻¹ [6].

Observou-se que a SiO₂/ZrO₂ sofreu sérias interferências da mistura KI:AscA, quando a solução contendo arsênio e a mistura pré-redutora passava pela coluna. Por outro lado, a alumina teve um bom comportamento frente a mistura KI:AscA, sem nenhuma diminuição do sinal analítico, como mostra a Figura 17.

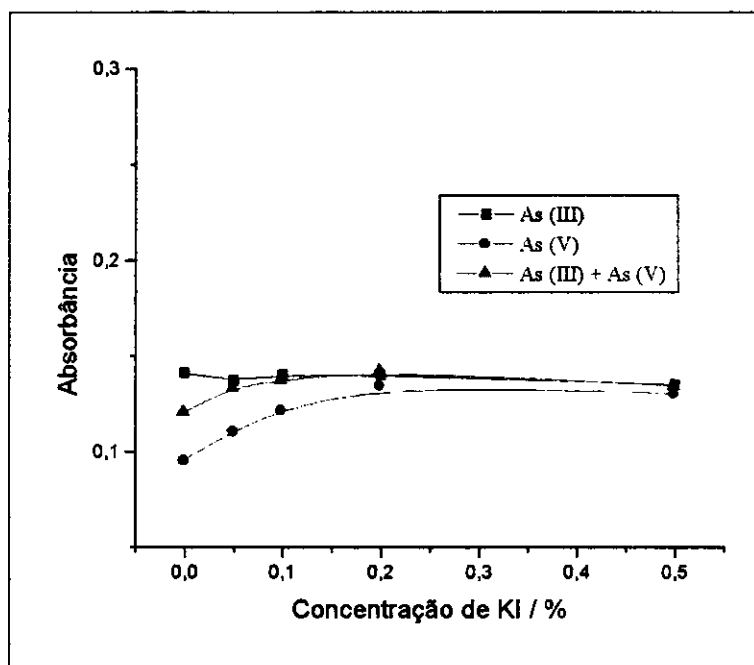


Figura 17: Estudo da concentração de KI: AsCA necessária para pré-redução de As (V), utilizando a AA como material sorvente. A proporção da mistura KI:AsCA é 1:2.

Considerando as vantagens da L-cisteína esta foi escolhida como reagente pré-redutor do As (V). Também deve ser considerado que a L-cisteína geralmente atua como um bom mascarante para certos íons interferentes. Isso pode ser observado em estudos descritos mais adiante, os quais permitiram a determinação de As inorgânico total em amostras de águas, na presença de L-cisteína, sem a interferência dos íons concomitantes da matriz.

5.5 Estudo de interferência

Durante a etapa de otimização dos parâmetros envolvidos na pré-concentração de arsênio, com o sistema proposto, observou-se a diminuição do sinal analítico quando alguns reagentes foram adicionados às soluções, principalmente quando empregou-se a sílica modificada como sorvente. No estudo do tampão, o ácido acético/acetato de sódio afetou o sinal analítico, ou seja, provavelmente o íon acetato é um interferente para o sistema. A mistura de biftalato de potássio/hidróxido de sódio também afetou drasticamente o sinal do As, o que sugere que o ânion biftalato também seja um sério interferente do sistema de pré-concentração. A L-cisteína, embora deva ser utilizada para reduzir o As (V), também diminui bastante a intensidade do sinal do analito, mostrando que também interfere na pré-concentração do As.

Assim, foi realizado um estudo para identificar os possíveis interferentes presentes na matriz de interesse.

Este estudo foi dividido em três partes: interferência de cátions, interferência de elementos que geram hidretos e interferência de ânions. A primeira e a segunda parte foram realizadas com base nos materiais que se pretendia analisar, ou seja, determinou-se a razão entre o As e os possíveis interferentes, considerando a composição de 4 amostras de água de referência certificadas. Assim, para o estudo da primeira parte, a concentração de arsênio foi fixada em $2 \mu\text{g L}^{-1}$ e foram adicionadas as seguintes quantidades de cátions: Cd ($8 \mu\text{g L}^{-1}$), V ($16 \mu\text{g L}^{-1}$), Co (14

$\mu\text{g L}^{-1}$), Cr ($20 \mu\text{g L}^{-1}$), Cu ($20 \mu\text{g L}^{-1}$), Ba ($36 \mu\text{g L}^{-1}$), Mo ($16 \mu\text{g L}^{-1}$), Ni ($20 \mu\text{g L}^{-1}$), Zn ($26 \mu\text{g L}^{-1}$), Al ($160 \mu\text{g L}^{-1}$), Fe (III) ($300 \mu\text{g L}^{-1}$), K ($2000 \mu\text{g L}^{-1}$), Mg ($4800 \mu\text{g L}^{-1}$), Na ($7000 \mu\text{g L}^{-1}$) e Ca ($18000 \mu\text{g L}^{-1}$). Os resultados obtidos estão mostrados na Figura 18 (a e b).

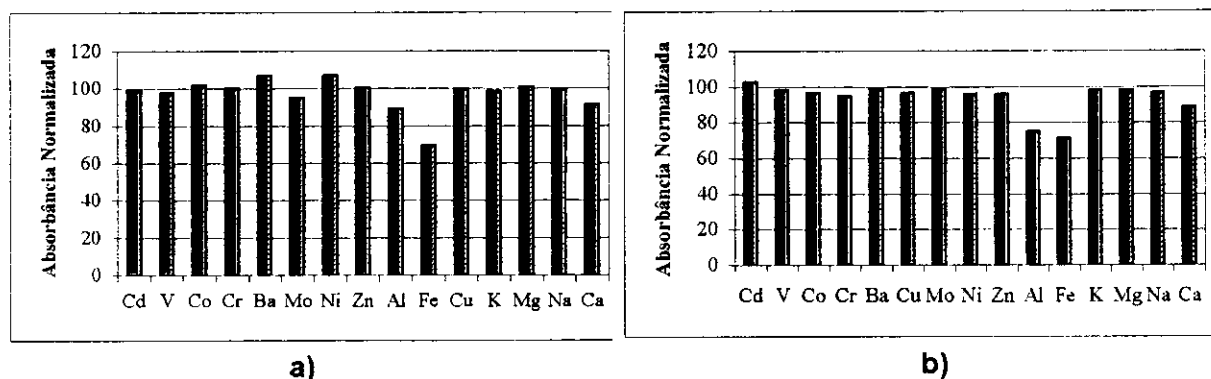
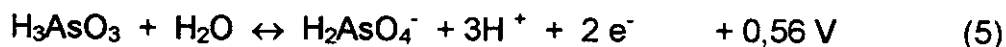


Figura 18: Estudo da interferência de cátions na pré-concentração e na determinação de arsênio: a) $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ e b) AA.

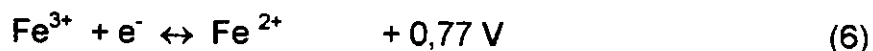
Nota-se uma certa semelhança no comportamento dos diferentes materiais utilizados, frente aos cátions adicionados nas soluções, onde alumínio e ferro interferiram significativamente no sinal analítico do arsênio. Tsalev [76] descreve o Fe como um interferente que reage com o analito.

Dasgupta *et al.* [74] também relatam sobre a interferência do Fe (III) na determinação do As, destacando a possibilidade do As (III) se oxidar enquanto o Fe (III) se reduz, o que implica numa diminuição do sinal analítico quando se pretende gerar a arsina.

Daus *et al.* [77] comentam que o oxigênio sozinho não é capaz de oxidar o arsênio e, assim, íons ferro ou outros, com atividade redox, são necessários nesse processo. Esses autores acreditam que para a seguinte reação ocorrer,



outras que envolvam redução como:



juntamente com:



necessitam estar acontecendo também. Isso pode fornecer indícios de que a interferência esteja relacionada com essas reações de equilíbrio onde, nesses ambientes, o As acaba sempre oxidado para a forma de As (V), desfavorável à geração da arsina.

A Figura 19 mostra o comportamento do As e do Fe, em diferentes condições de pH e Eh, evidenciando que existe uma relação de forte dependência entre as duas espécies. Por outro lado, é difícil afirmar, com certeza, de que forma e em que etapa, o ferro está interferindo na determinação do arsênio.

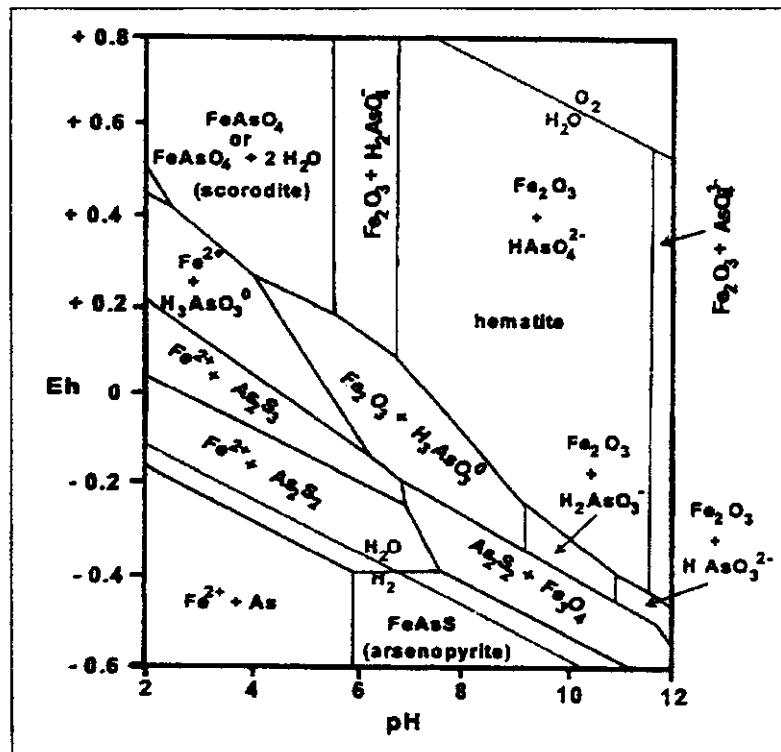


Figura 19: Diferentes estruturas do As e do Fe frente a diferentes condições de pH e Eh [77]

Moretto [6] utilizou a mistura KI:AscA como mascarante dos interferentes na determinação de As por FI-HG AAS, de forma que estes reagentes proporcionam a redução de muitas espécies, dentre elas o Fe (III). Entretanto, quando se utiliza a $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ como material sorvente da etapa de pré-concentração, o uso dessa mistura fica inviável, uma vez que o sinal analítico diminui, mesmo na ausência de outras espécies.

Uma opção para verificar o comportamento desses interferentes na matriz foi realizar um estudo direto na amostra de interesse, na presença de L-cisteína, que

também é sugerida na literatura, como mascarante. Os resultados obtidos serão discutidos mais adiante.

Para os elementos que geram hidretos e que podem interferir facilmente no sistema, tanto na etapa de pré-concentração como na etapa de atomização, testou-se duas concentrações: 15 e 30 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o Pb e 1 e 2 $\mu\text{g L}^{-1}$ para os demais elementos: Sb (III), Sb (V), Se (IV), Se (VI), Bi e Sn (IV). A concentração do arsênio foi de 2 $\mu\text{g L}^{-1}$ e os resultados obtidos estão mostrados nos gráficos que seguem Figura 20 (a e b):

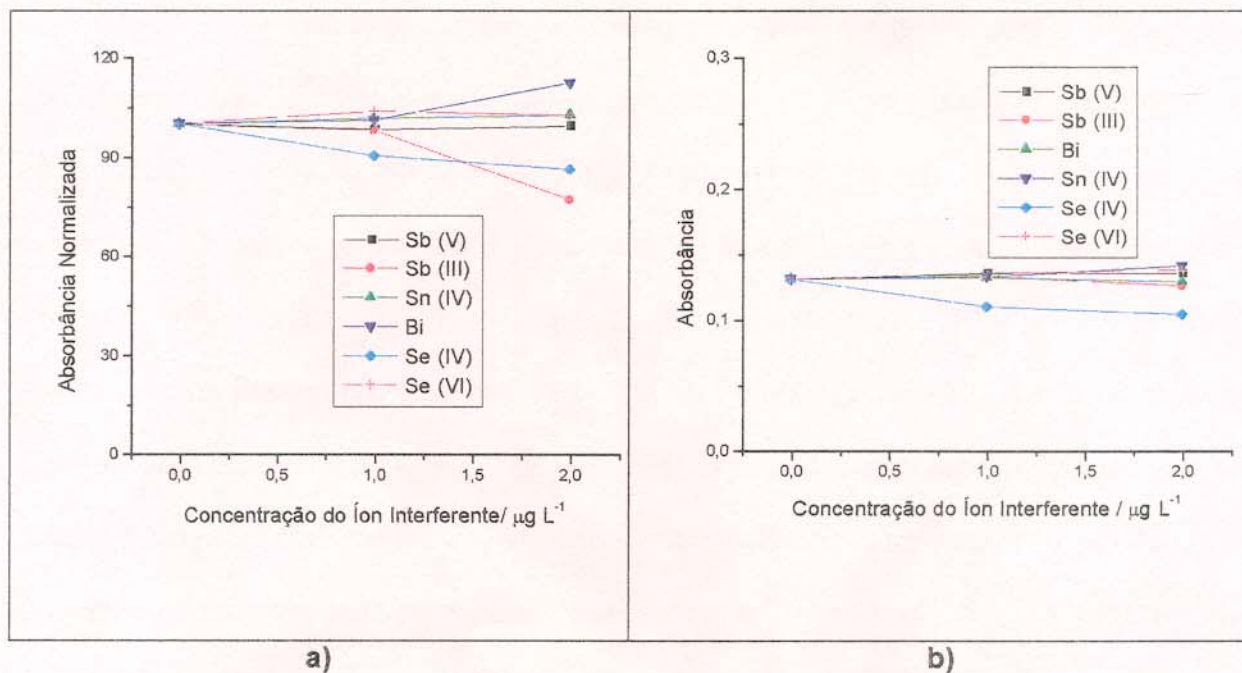


Figura 20: Estudo da interferência dos elementos que geram hidretos na pré-concentração e na determinação do arsênio: a) $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ e b) AA.

Os resultados referentes ao Pb não aparecem no gráfico porque as concentrações testadas para este elemento são bem maiores que as dos demais elementos, o que dificultaria a visualização das figuras. Entretanto, para ambos os materiais, o Pb não interferiu no sistema de pré-concentração para determinação do As.

Com relação aos elementos que interferiram no sistema, nota-se que o Se (IV) e Sb (III) reduziram significativamente o sinal do As quando a sílica modificada foi utilizada na etapa de pré-concentração e que o Se (IV) também foi um sério interferente quando a alumina foi utilizada na pré-concentração. Esses elementos que geram hidretos competem com o reagente redutor, embora a interferência de selênio ocorra também no tubo de quartzo aquecido, ou seja, no atomizador [78]. Uma forma de contornar a interferência do Se está descrita na literatura [78] através da adição de pequenas quantidades de cobre na solução a ser analisada, impedindo a formação de hidreto de selênio, e uma possível explicação para isso é o fato do CuSeO_3 ($\text{pK} = 7,68$) ser facilmente formado [79]. Entretanto, considerando somente os valores de pK , vale ressaltar que o pK do $\text{Fe}(\text{SeO}_3)_3$ é 30,7 enquanto o do FeAsO_4 é 20,4 [79] e, nesse caso, o ferro não seria um interferente do sistema mas um mascarante para o Se. Assim, é interessante salientar que os mecanismos de interferência entre íons são muito complexos. Além de estarem diretamente relacionados com as condições do meio como pH, temperatura, condutividade e outros, ainda podem existir interações entre eles, como as de sinergismo, por exemplo.

Um outro fator importante que precisa ser destacado é que a etapa de pré-concentração acontece antes da etapa de geração do hidreto, o que sugere uma competição entre o arsênio, o selênio e o antimônio, pelos sítios ativos dos diferentes materiais, que pode gerar interferência. De qualquer forma, a análise de amostras de água não revelou interferência de íons na presença de L-cisteína, que é usada como agente pré-redutor (item 5.5) e que acaba atuando também como mascarante do sistema.

Com relação à interferência de ânions, o estudo foi realizado por meio da adição de 3 diferentes concentrações de diversos ânions à solução contendo arsênio, num excesso de 100, 1000 e 10000 vezes em relação à concentração do analito. A concentração de As foi fixada em $2 \mu\text{g L}^{-1}$ e as concentrações de cloreto, nitrato, fosfato, bicarbonato e sulfato testadas foram 200, 2000 e 20000 $\mu\text{g L}^{-1}$. Os resultados obtidos estão expressos nos gráficos que seguem abaixo Figura 21 (a e b).

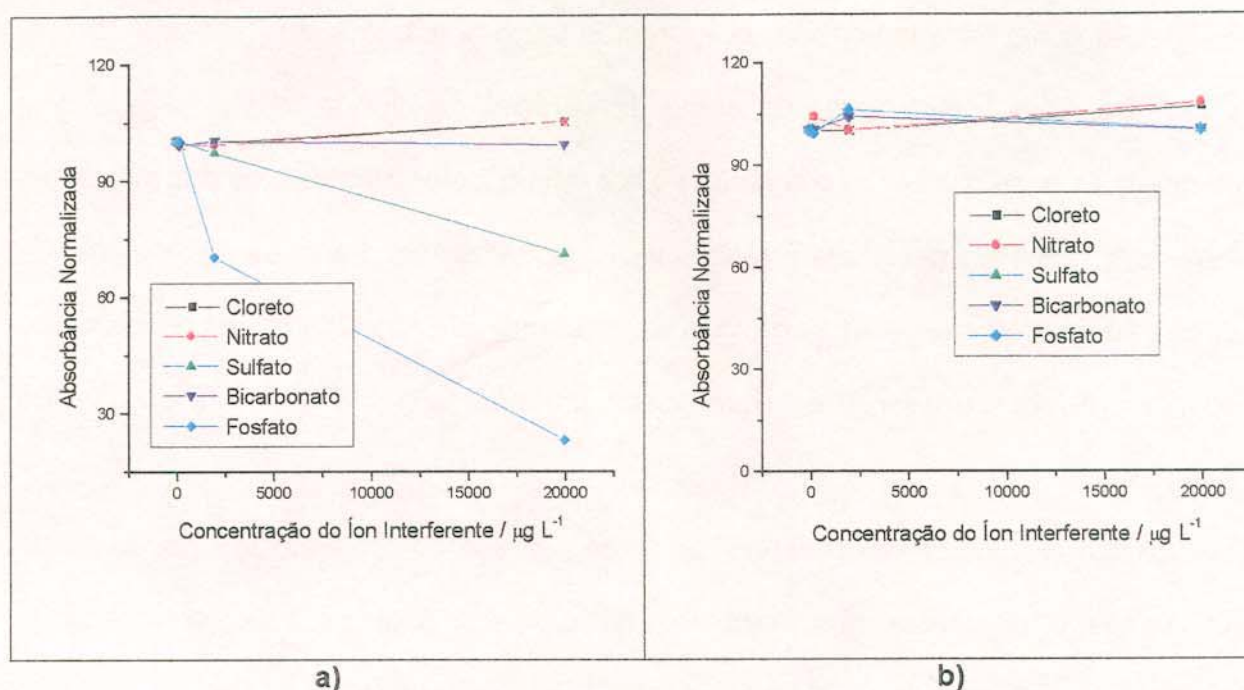


Figura 21: Estudo da interferência de ânions na pré-concentração e na determinação do arsênio: a) SiO₂/ZrO₂ e b) AA.

As figuras mostram que os íons fosfato e sulfato interferem drasticamente na determinação do As após a pré-concentração em SiO₂/ZrO₂ e que nenhuma interferência ocorre quando se utiliza a AA para a pré-concentração. Isso indica que a interferência pode estar ocorrendo no sistema químico que emprega a sílica modificada com o óxido de zircônio e não no sistema de geração de hidretos.

Dasgupta *et al.* [74] comentam sobre a interferência do fosfato na determinação do As (V) utilizando o método espectrofotométrico com azul de molibdênio para determinação do analito, uma vez que o fosfato reage com o agente quelante, semelhantemente ao As (V).

Deve ser considerado, ainda, que o pK do $Zr_3(PO_4)_4$ é 17,64 [80], ou seja, um composto que quando formado tem alta estabilidade.

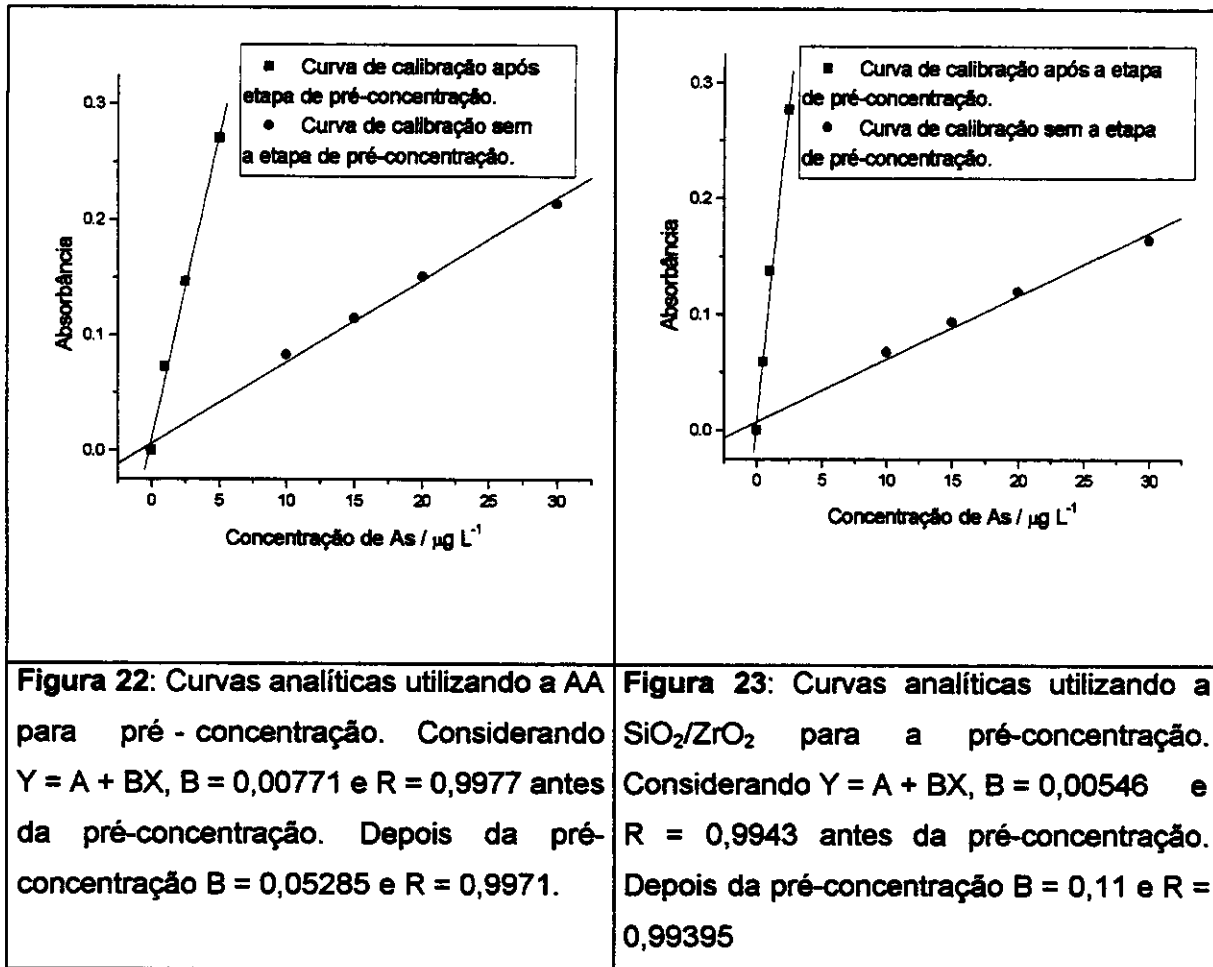
Com relação ao sulfato, supõe-se que este ânion também seja retido pelos sítios ativos da sílica modificada, uma vez que não interferiu no sistema em que se empregou a alumina. Considerando o valor do pK do $Zr(SO_4)_2 = 2,85$ [81], e comparando com o pK do $Zr_3(PO_4)_4 = 17,64$, podemos constatar que realmente a interferência mais drástica que ocorreria com o íon fosfato, embora a presença de sulfato também afete a pré-concentração do As.

Uma opção para eliminar este tipo de interferência, por competição pelos sítios ativos do material sorvente, seria aumentar a quantidade desse material, ou fazer uso de agentes mascarantes. Entretanto, isso implicaria em nova otimização de alguns parâmetros que envolvem o sistema de injeção em fluxo, o que não foi considerado necessário, em virtude do desempenho global do sistema. Vale ressaltar, ainda, que a determinação de As em águas, após a pré-concentração, na presença de 0,1 g de L-cisteína não apresentou interferências, motivo pelo qual não foi realizado um estudo mais extenso de outros mascarantes para o sistema proposto.

5.6 Figuras de mérito

Para calcular o fator de enriquecimento, foram construídas as curvas analíticas antes e depois da etapa de pré-concentração, para alumina (Figura 22) e

para $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ (Figura 23) e considerou-se os valores dos coeficientes angulares das retas obtidas.



Analisando as curvas analíticas, observa-se que ocorreu um aumento significativo na sensibilidade para os sistemas com a etapa de pré-concentração. O fator de enriquecimento, calculado a partir do aumento da resposta analítica para o método proposto, foi de 7 vezes quando se utilizou a alumina e de 20 vezes quando

se utilizou a $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$, o que permite a determinação de As em baixos níveis de concentração, com confiabilidade.

Ainda considerando as equações das retas obtidas após a etapa de pré-concentração, calculou-se os limites de detecção, LD, (3σ) e de quantificação, LQ, (10σ). Quando se utiliza a $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$, obtém-se um LD = $0,05 \mu\text{g L}^{-1}$ de As e um LQ = $0,35 \mu\text{g L}^{-1}$ de As. Já utilizando a AA, um LD = $0,15 \mu\text{g L}^{-1}$ e um LQ = $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de As são obtidos. Vale ressaltar que sem a etapa de pré-concentração os valores de LD e LQ são $1,80$ e $8,90 \mu\text{g L}^{-1}$ de As, respectivamente.

Com relação à precisão do método ($n=10$), utilizando a $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ para uma concentração de $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ de As, foi obtido um $\text{rsd} = 8,4\%$ enquanto que para uma concentração de $2,5 \mu\text{g L}^{-1}$ de As o rsd obtido foi de $5,7\%$. Empregando a AA, para uma concentração de $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de As, foi obtido um $\text{rsd} = 6,4\%$.

A frequência de amostragem, para ambos os sistemas, foi de 28 determinações/hora.

A mini coluna contendo o material sólido não foi afetada até 300 ciclos de pré-concentração, independentemente do uso da AA ou da $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$.

A boa exatidão dos métodos foi avaliada através do experimento de adição e recuperação do analito em amostras de águas e através da determinação de As em materiais de referência certificados, cujos resultados estão mostrados a seguir (item 5.7).

5.7 Aplicações

Água mineral e potável

Nos dias atuais, consumir água mineral engarrafada é uma tendência que uma parcela razoável da população nos centros mais urbanizados vem adotando, em virtude da busca de um maior bem estar e de uma vida mais saudável. As vendas de água mineral, desde o início do Plano Real, têm aumentado em média, 20% ao ano, e o faturamento do setor somou US\$ 350 milhões no ano 2000. O volume de litros comercializados passou de 3,65 bilhões em 2000 para 4,3 bilhões no ano de 2001, o que representa o dobro da produção e consumo de 6 anos atrás [6].

Considerando que existe uma grande preocupação com relação à escassez de água potável no mundo, um controle rigoroso para águas minerais e naturais vem sendo estimulado.

Em 1984, a WHO sugeriu que as águas potáveis deveriam ter, no máximo, 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ de As. Com base em novas evidências toxicológicas, a WHO abaixou, em 1993, a concentração máxima de arsênio permitida nessas matrizes, para 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ e a EPA pretende abaixar ainda mais esse valor, para 5 $\mu\text{g L}^{-1}$ [10]. A ANVISA, pela portaria 1469, de 29 de dezembro de 2000, também reduziu o teor de arsênio permitido em águas de consumo de 50 para 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ [11].

Dessa forma, a primeira aplicação do método de pré-concentração desenvolvido foi para a análise de águas onde os teores de As devem ser realmente

baixos. Para tal, foram selecionadas uma amostra de água de referência certificada (para avaliar a exatidão do método), duas marcas comerciais de água mineral e uma amostra de água potável. Os resultados estão mostrados nas tabelas 7 e 8, onde foram empregadas, respectivamente, a AA e a $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ como materiais pré-concentradores.

Tabela 7: Resultados obtidos nas análises de água potável de referência certificada, água mineral e água potável, empregando AA para pré-concentração.

Amostra de água	Concentração de As adicionada ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Concentração de As encontrada ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Concentração de As certificada ($\mu\text{g L}^{-1}$)	% de recuperação
CRM-TMDW		83 ± 8	$80,0 \pm 0,4$	
Mineral A	0	$0,83 \pm 0,03$		-
Mineral A + As	1,0	$1,98 \pm 0,15$		108
Mineral B	0	< LD		-
Mineral B + As	2,0	$2,04 \pm 0,09$		102
Potável	0	$2,02 \pm 0,05$		-
Potável+ As	2,0	$3,86 \pm 0,13$		96

Tabela 8: Resultados obtidos nas análises de água potável de referência certificada, água mineral e água potável, empregando a $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ para pré-concentração.

Amostra de água	Concentração de As adicionada ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Concentração de As encontrada ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Concentração de As certificada ($\mu\text{g L}^{-1}$)	% de recuperação
CRM-TMDW		$77,7 \pm 2,9$	$80,0 \pm 0,4$	
Mineral A	0	0,16		-
Mineral A + As	1,0	0,53		46
Mineral B	0	< LD		-
Mineral B + As	2,0	$0,41 \pm 0,01$		21
Potável	0	$0,52 \pm 0,01$		-
Potável+ As	2,0	$0,94 \pm 0,01$		27

Pode-se observar, pelos resultados apresentados, que a alumina mostrou ser um bom material para a pré-concentração de arsênio em águas, sem sofrer interferência dessas matrizes. A $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$, por sua vez, apresentou baixas recuperações do analito. Dessa forma, serão considerados somente os resultados obtidos com a pré-concentração na AA.

Considerando os valores que a ANVISA, a WHO e a EPA adotam para a concentração máxima de As permitida nesse tipo de matriz, os teores encontrados

para o As estão dentro da faixa normal. Essa aplicação tem sua importância baseada num possível controle de rotina dessas águas, que são consumidas diariamente.

Com relação à interferência observada quando a $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ foi empregada, vale ressaltar que para a amostra certificada, o material possibilitou bons resultados.

Uma causa provável para os demais resultados obtidos é o íon fluoreto, que não foi considerado nos testes de interferência e que geralmente está presente em águas minerais. Esse íon é conhecido por formar complexos estáveis com o zircônio [82], como mostram os valores de pK da Tabela 9 [81], de forma que os sítios ativos da $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ também podem estar reagindo com o F^- irreversivelmente e preferencialmente ao arsenito.

Tabela 9: Valores de pK para complexos de Zr-F.

Complexo	pK
ZrF^{3+}	5,8
ZrF_2^{2+}	7,3
ZrF_3^+	8,3

Águas naturais

Água com arsênico envenena 18 milhões do "El País".

Pelo menos 18 milhões de pessoas estão bebendo água contaminada que provoca câncer em Bangladesh e Bengala Ocidental (Estado a nordeste da Índia). A água é retirada de lençóis freáticos

que contêm grande quantidade de arsênico. Para a retirada da água, o governo, a Unicef e outros órgãos internacionais construíram, há 25 anos, 4 milhões de poços subterrâneos em todo o país. A campanha, iniciada na década de 70, tinha como objetivo evitar o consumo de águas paradas, retiradas de lagoas e tanques.

Com os poços, o governo conseguiu conter os casos de cólera e diarreia, duas das principais causas de mortalidade em Bangladesh. A contaminação de ambas as doenças pode ocorrer pelo consumo de águas paradas. Mas a maioria das bombas manuais implantadas nos poços tem entre 10 e 20 anos, período em que o arsênico leva para fazer efeito e se manifestar, quase sempre, em forma de câncer. Os efeitos do lento envenenamento já podem ser notados. Peles de bengaleses apodrecendo, tumores epidérmicos que cobrem mãos e pés.

Não existe tratamento para a doença. O que pode ser feito é impedir que os bengaleses continuem bebendo a água contaminada. Em agosto, o Banco Mundial anunciou ajuda de US\$ 32,4 milhões às autoridades para viabilizar um programa para acabar com o arsênico nos poços. O governo de Dacca (capital) usará parte do dinheiro para analisar as águas dos poços do país.

Lenta agonia

Belal Hossain, 17, sofre de danos neurológicos por causa do arsênico. Sua mãe morreu no último dia 25 de setembro e agora ele se pergunta quando será sua vez.

Salim Uddin Mondal, por outro lado, não faz a mesma pergunta. Ele vive em Bilkeda, um dos distritos mais atingidos pelo envenenamento. Seu poço está contaminado e ele sabe disso. Mas tanto ele, como sua mulher e sete filhos continuam bebendo a água. Mesmo que o arsênico já tenha desfigurado as mãos, não está disposto a abrir mão de um dos poucos símbolos de sua prosperidade: o poço.

Trechos da Folha de São Paulo. Sexta-feira, 13 de novembro de 1998. [2]

Contaminação por As no Brasil

No Brasil, as fontes naturais de contaminação por As, identificadas até o momento, estão relacionadas às rochas que hospedam depósitos auríferos sulfetados como as da região do Quadrilátero Ferrífero (MG), da Fazenda Brasileiro (Teofolândia-BA), da Mina III (Crixás, GO) e do Vale do Ribeira (SP). As fontes antropogênicas de As já identificadas no Brasil são pontuais e estão relacionadas com atividade de mineração e refino de minério de alguns dos depósitos auríferos acima mencionados. Só o Quadrilátero Ferrífero respondeu pela produção de 1.300 t de Au nos últimos 3 séculos e, considerando a razão As/Au nos minérios, estima-se que pelo menos 390.000 t de As devem ter sido liberadas para o ambiente [2].

Dessa forma, uma constante monitorização de todos os pontos e tipos de águas, proveniente dessas regiões de risco, deveria ser realizada.

Várias amostras de águas já foram analisadas em 2001 por Borba [2], utilizando um sistema HG AAS comercial. Entretanto, algumas águas naturais foram analisadas e como os resultados obtidos estavam abaixo do LQ da técnica, estes não foram descartados. Considerando que existe o interesse da monitorização da quantidade de As nas águas ainda não contaminadas, o método de pré-concentração desenvolvido pôde ser aplicado para quantificação do analito em algumas matrizes daquela região, como água de bica, água de nascente e água mineral, como mostram os resultados da Tabela 10. Deve ser salientado, ainda, que algumas águas contaminadas também foram analisadas, com o intuito de se verificar

a potencialidade do método proposto com o maior número de amostras possíveis. Como algumas das águas eram provenientes de locais contaminados, foi necessário fazer diluição das amostras. Neste caso, o procedimento de pré-concentração não é necessário, mas foi utilizado para avaliar a exatidão do método.

Tabela 10: Resultados obtidos nas análises de águas de referência certificadas e naturais, empregando AA.

Amostra de água	Concentração de As encontrada ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Concentração de As certificada ($\mu\text{g L}^{-1}$)
NIST-SRM 1640	$25,74 \pm 0,82$	$26,67 \pm 0,41$
Bica A	$4,88 \pm 0,4$	
Bica B ^a	$33,6 \pm 2,3$	
Nascente A	$1,30 \pm 0,6$	
Nascente B ^b	$260 \pm 5,5$	
Rio ponto 1 ^c	$24,2 \pm 4,5$	
Rio ponto 2 ^c	$37,4 \pm 6,4$	
Rio ponto 3 ^c	$35,8 \pm 4,4$	
Mina A ^b	$223 \pm 7,0$	
Mina B ponto 1 ^a	$10,8 \pm 0,8$	
Mina B ponto 2 ^d	2262 ± 58	

^a amostra foi diluída 10 vezes para análise, ^b amostra diluída 100 vezes, ^c amostra diluída 20 vezes,

^d amostra diluída 1000 vezes.

É possível constatar, pelos resultados obtidos, que a região do quadrilátero ferrífero apresenta sérios problemas de contaminação por As.

Podemos notar que o teor de As em águas de consumo da população de Ouro Preto (Bicas A e B) tem seus valores variando aproximadamente entre 5 e 34 $\mu\text{g L}^{-1}$. O fato mais preocupante, contudo, é que a água da Bica B é considerada pela população como uma água “super limpa”, mas está com o valor de arsênio acima do permitido pela ANVISA.

Com relação às águas das nascentes analisadas, vale ressaltar que a água não contaminada (A) é proveniente do alto de um morro, onde não houve e não há atividade de mineração, enquanto que a outra (B) é proveniente da entrada de uma mina de ouro, o que pode explicar a diferença da concentração de arsênio encontrada nessas amostras.

Considerando as amostras de águas do rio (Ribeirão do Carmo), o ponto 1 está localizado em Ouro Preto e os pontos 2 e 3, em Mariana. É interessante notar que há um pequeno aumento da concentração do analito nas águas de Mariana. Isso está relacionado com o fato de que pequenas quantidades de água contaminada de uma mina, situada em Passagem de Mariana, estão sendo lançadas nesse rio. E a contaminação das águas dessas minas de ouro pode ser comprovada através dos altos teores de As encontrados nessas amostras.

Ainda vale ressaltar que todas as amostras citadas acima foram analisadas pelo experimento de adição e recuperação de 1 $\mu\text{g L}^{-1}$ de As, como mais uma forma

de avaliar a exatidão do método. Os valores obtidos variaram entre 92 e 110 % de recuperação do analito nessas amostras. Ainda, como a $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ não proporcionou bons teores de recuperação do analito para a maioria das amostras, os resultados obtidos com este material não foram considerados. Isso realmente comprova que este material é muito suscetível a interferências e que um estudo detalhado de possíveis mascarantes deveria ser realizado. Entretanto, considerando que o objetivo do trabalho era o estudo de um sistema de pré-concentração de As, os resultados obtidos até então, especialmente com a AA, são suficientes, condizendo com a proposta inicial desse trabalho.

Uma amostra de referência certificada de sedimento de rio, tratada segundo o procedimento descrito no ítem 4.5.4, também foi analisada após pré-concentração em AA e o resultado obtido está mostrado na Tabela 11 abaixo:

Tabela 11: Determinação de arsênio em sedimento de rio empregando AA como material pré-concentrador.

Amostra	Concentração de As encontrada (mg L⁻¹)	Concentração de As certificada (mg L⁻¹)
BCR-CRM 320	71,3 ± 5,2	76,7 ± 3,4

*amostra diluída 200 vezes após a digestão.

O resultado ilustra a boa exatidão do método, até mesmo para matrizes complexas como a de sedimento de rio, comprovando a versatilidade do método de pré-concentração que emprega a AA como material pré-concentrador.

Dessa forma, pode-se dizer que um método para pré-concentração em linha de As foi estudado e otimizado, o qual pode ser aplicado para a determinação desse elemento, na sua forma inorgânica, em matrizes de águas em geral, ou mesmo de sedimento de rio.

6. CONCLUSÕES

A avaliação de diferentes sorventes mostrou que alguns materiais são adequados para a pré-concentração de arsênio, apesar de não ter sido realizado um estudo mais extenso.

A alumina ácida mostrou ser eficiente para o propósito desse trabalho, enquanto a sílica modificada com óxido de zircônio mostrou potencialidade para a pré-concentração de arsênio, usando o sistema FI-HG AAS proposto.

O tempo de 2 minutos é adequado para a pré-concentração de arsênio e a introdução de 150 μL do eluato fornece a sensibilidade necessária para a determinação de arsênio, ao nível de ng L^{-1} , com confiabilidade.

A extração líquido-sólido com alumina ácida, acoplada ao sistema FI-HG AAS, permitiu a obtenção de fatores de enriquecimento da ordem de 7 vezes, considerando o aumento da sensibilidade da curva analítica após a etapa de pré-concentração.

O uso da $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ permitiu ao sistema de pré-concentração fatores de enriquecimento da ordem de 20 vezes, considerando o aumento da sensibilidade da curva analítica após a etapa de pré-concentração.

Durante o estudo de interferência, o sistema que emprega a sílica modificada foi afetado por vários íons que geralmente estão presentes em águas, enquanto que a alumina ácida mostrou-se menos susceptível aos efeitos da maioria dos íons testados.

Considerando a amostra de interesse, a L-cisteína, além de atuar como reagente pré-redutor do As (V), atuou também como mascarante de íons que interferem na pré-concentração e determinação do arsênio, empregando a AA.

O exatidão do método foi avaliada com o uso de amostras de águas de referência certificadas mostrando bons resultados. Uma amostra certificada de sedimento também foi analisada pelo método proposto mostrando resultados concordantes.

A aplicação do método com alumina ácida a diferentes tipos de águas, contaminadas ou não, mostrou a possibilidade da monitorização do elemento em regiões com grandes problemas de contaminação, como é o caso do Quadrilátero Ferrífero, MG.

O uso da $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$, apesar do alto fator de enriquecimento, apresenta problemas de interferência, não sendo adequada para a análise de águas. Um estudo mais aprofundado, visando a eliminação dos interferentes, é necessário, para verificar a viabilidade de utilizar este material, para este tipo de amostra.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Forstner, U. and William, G. J. W., "Metal Pollution in the Aquatic Environment", 2nd ed., Spring – Verlag, Berlin, 1983.
2. Borba, R. P., "Arsênio em Ambiente Superficial: Processos Geoquímicos Naturais e Antropogênicos em uma Área de Mineração Aurífera". Tese de Doutorado, Instituto de Geociências - UNICAMP, Campinas, 2002.
3. Hanusch, K., Grossmann, H., Herbert, K.A. and Rese, G., "Arsenic and Arsenic Compounds" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, vol. A3, 5th ed. rev., WCH, Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1985, p.113.
4. Doak, G.O., Gilbert Long, G. and Freedman, L.D., "Arsenic and Arsenic Compounds" in "Encyclopedia of Chemical Technology", vol. A3, 3rd ed., John Wiley & Sons, 1978, p.243.
5. Mandal, B. K. and Suzuki, K. T., "Arsenic Round the World: a Review ". *Talanta.*, 58, 2002, 201.
6. Moretto, A. L., "Determinação de Arsênio por Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Hidreto em um Sistema de Injeção em Fluxo". Tese de Doutorado, Instituto de Química – UNICAMP, Campinas, 2001
7. Tsalev, D.L. and Zaprianov, Z.K., "Atomic Absorption Spectrometry in Occupational and Environmental Health Practice", vol.I, CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, 1985.
8. Matschullat, J., Borba, R. P., Deschamps, E., Figueiredo, B.R., Gabrio, T. and Schwenk, M., "Human and Environmental Contamination in the Iron Quadrangle, Brazil". *Appl. Geochem.*, 15 (2), 2000, 193.
9. Smith, A. H., Lingas, E. O. and Rahman, M., "Contamination of Drinking-Water by Arsenic in Bangladesh: a Public Health Emergency". *Bull. World Health Organiz.*, 78 (9), 2000, 1093.

10. WHO, http://www.who.int/water_sanitation_health/Arsenic/ArsenicUNRep5.htm, acessada em 08/01/2003
11. ANVISA, Portaria nº 1.469, de 29 de dezembro de 2000, <http://www.anvisa.gov.br/legis/portarias/index2000.htm>, acessada em 08/01/2003.
12. Hettipathirana, T. D., Smith, L. H. and Norrish, K., "Simultaneous Determination of Low Parts-per-Billion Level Pb and As in Waters Using Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry". *Appl. Spectrosc.*, 55 (3), 2001, 298.
13. Sbarato, V. M. and Sánchez, H. J., "Analysis of Arsenic Pollution in Groundwater Aquifers by X-Ray Fluorescence". *Appl. Radiat. Isotopes*, 54, 2001, 737.
14. Wei, L., Gupta, P., Hernandez, R. and Farhat, F., "Determination of Ultratrace Selenium and Arsenic at Parts-per-Trillion Levels in Environmental and Biological Samples by Atomic Fluorescence Spectrometry with Flow Injection Hydride Generation Technique". *Microchem. J.*, 62, 1999, 83.
15. Pérez, V. F., Carmona, M. M. J. and Castro, M. D. L., "Continuous Extraction with Acidified Subcritical Water of Arsenic, Selenium and Mercury from Coal Prior to On-Line Derivatisation-Atomic Fluorescence Detection". *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 14, 1999, 1761.
16. Vários autores, *Talanta*, 58, 2002. (Número especial dedicado ao arsênio)
17. Welz, B., "Atomic Absorption Spectrometry". 3rd edition. Weinheim, 1999, p. 1 e 2.
18. Walsh, A., "The Application of Atomic Absorption Spectra to Chemical Analysis". *Spectrochim. Acta*, 7B, 1955, 108.
19. L'vov, B.V., "The Analytical Use of AAS". *Spectrochim. Acta*, 17, 1961, 761.
20. Kinniburgh, D. G. and Kosmus, W., "Arsenic Contamination in Groundwater: Some Analytical Considerations". *Talanta*, 58, 2002, 165.

21. Holak, W. "Gas Sampling Technique for Arsenic Determination by AAS". *Anal. Chem.*, 41, 1969, 1712.
22. Thompson, M., Pahlavanpour, B. and Walton, S.J., "Simultaneous Determination of Trace Concentrations of Arsenic, Antimony, Bismuth, Selenium and Tellurium in Aqueous Solution by Inductively Coupled Plasma Source for Emission Spectrometry". *Analyst*, 103, 1978, 568.
23. Chu, R.C., Barron, G.P. and Baumgamer, P.A.W., "Arsenic Determination at Sub-microgram Levels by Arsine Evolution and Flameless AAS Technique." *Anal. Chem.*, 44, 1972, 1476.
24. Cadore, S. and Baccan, N., "Continuous Hydride Generation System for the Determination of Bismuth in Metallurgical Materials by Atomic Absorption Spectrometry Using an On-line Stripping-type Generator/Gas-liquid Separator." *J. Anal. Atom. Spectrom.* 12 , 1997, 637.
25. Ribeiro, A. S., Arruda, M. A. Z. and Cadore, S., "A Quartz Tube Atomizer with Tungsten Coil: a New System for Vapor Atomization in Atomic Absorption Spectrometry". *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 17 (11), 2002, 1516.
26. Ruzicka, J. and Hansen, E.H., "Flow Injection Analysis. Part I. A New Concept of Fast Continuous Analysis". *Anal. Chim. Acta*, 78, 1975, 145.
27. Aström, O., "Flow Injection Analysis for the Determination of Bismuth by Atomic Absorption Spectrometry with Hydride Generation". *Anal. Chem.*, 54, 1982, 190.
28. Jimenez de Blas, O., Rodriguez-Mateos, N. and Garcia-Sanchez, A., "Determination of Total Arsenic and Selenium in Soils and Plants by Atomic Absorption Spectrometry with Hydride Generation and Flow-injection Analysis Coupled Techniques", *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 79 (3), 1996, 764.

29. Saraswati, R., Vetter, T.W. and Watters, R.L.Jr., "Determination of Arsenic, Selenium and Mercury in an Estuarine Sediment Standard Reference Material Using Flow-injection and Atomic Absorption Spectrometry", *Mikrochim. Acta*, 118 (3-4), 1995, 163.
30. Quináia, S.P. and Rollemberg, C.E., "Selective Reduction of Arsenic Species by Hydride Generation – Atomic Absorption Spectrometry. Part 2 – Sample Storage and Arsenic Determination in Natural Waters". *J. Braz. Chem. Soc.*, 12, 2001, 37.
31. Torralba, R., Bonilla, M., Palacios, A. and Camara, C., "Flow-injection Analysis and Continuous-flow Systems to Determine As(III) and As(V) by Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry", *Analisis*, 22 (10), 1994, 478.
32. Jimenez de Blas, O., Vicente-Gonzalez, S., Rodriguez, R.S. and Mendez, J.H., "Determination and Speciation of Arsenic in Human Urine by Ion-Exchange Chromatography- Flow-Injection Analysis with Hydride Generation Atomic Absorption Spectroscopy", *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 77 (2), 1994, 441.
33. Dedina, J. and Rubeska, I. "Hydride Atomization in a Cool Hydrogen-Oxygen Flame Burning in a Quartz Tube Atomizer." *Spectrochim. Acta.*, 35 B, 1980, 119.
34. Welz, B. and Melcher, M., "Investigations and Atomization Mechanisms of Volatile Hydride-Forming Elements in a Heated Quartz Cell." *Analyst*, 108, 1983, 213.
35. Kirkbright, G.F. and Tadia, M., "Interferences in the Determination of Elements that form Volatile Hydrides with Sodium Borohydride using Atomic Absorption Spectrometry". *Anal. Chim. Acta*, 100, 1978, 145.
36. Goi, R. D., "Pré-Concentração de Cobalto Utilizando Resina *Amberlyst* A-26 Modificada com Morfolinaditiocarbamato de Amônio e Determinação por Espectrometria de Absorção Atômica". Dissertação de Mestrado, Instituto de Química - UNICAMP, Campinas, 1998.

37. Collins, C.H., Braga, G.L. e Bonato, P.S., "Introdução a Métodos Cromatográficos", 7ª ed., Editora da Unicamp, Campinas, SP, 1997.
38. Abrazheev, R.V. and Zorin, A.D., "Extraction of Trace Arsenic from Neutral Aqueous Solutions with Anion-Exchange Resins". *J. Anal. Chem.*, 54 (12), 1999, 1251.
39. Gomes Neto, J.A., Montes, R. and Cardoso, A.A., "Spectrophotometric Detection of Arsenic Using Flow-Injection Hydride Generation Following Sorbent Extraction Preconcentration". *Talanta*, 50, 1999, 959.
40. Yan, X.P., Sperling, M. and Welz, B., "On-line Coupling of Flow Injection Microcolumn Separation and Preconcentration to Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry for Determination of (Ultra)Trace Selenite and Selenate in Water". *Anal. Chem.*, 71 (19), 1999, 4353.
41. Tikhomirova, T.I. and Fadeeva, V.I., "Preconcentration of Copper(II) and Arsenic (III) Diethyldithiocarbamates on Silica Chemically Modified with Hexadecyl Groups". *J. Anal. Chem.*, 52 (3), 1997, 230.
42. Giacomelli, M.B.O., da Silva, J.B.B. and Curtius, A.J., "Determination of As and Sb in Steels by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry after Reduction, Complexation and Sorption on Activated Carbon". *Mikrochim. Acta*, 132 (1), 1999, 25.
43. Kubota, T., Yamaguchi, T. and Okutani, T., "Determination of Arsenic Content in Natural Water by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry after Collection as Molybdoarsenate on Activated Carbon". *Talanta*, 46 (6) , 1998, 1311.
44. Sperling, M., Xu, S. and Welz, B., Determination of Chromium (III) and Chromium (VI) in Water Using Flow Injection On-line Preconcentration with Selective Adsorption on Activated Alumina and Flame Atomic Absorption Spectrometric Detection". *Anal. Chem.*, 64, 1992, 3101.

45. Dapaah, A.R.K. and Ayame, A., "Determination of Arsenic in Environmental Samples by FI-HG AAS Following Solvent Extraction Preconcentration and Back-extraction". *Anal. Sciences*, 13, 1997, 405.
46. Malofeeva, G.I., Sedykh, E.M., Rozhkova, L.S. and Bannykh, L.N., "Electrothermal Atomic Absorption Determination of Antimony and Arsenic after Preconcentration by Solid-Phase Extraction". *J. Anal. Chem.*, 54 (2), 1999, 162.
47. Sperling, M., Yin, X. and Welz, B., "Differential Determination of As III and Total Arsenic Using Flow-injection On Line Separation and Preconcentration for GF-AAS". *Spectrochim. Acta*, 46B (14), 1991, 1798.
48. Arpadjan, S., Vuchkova, L. and Kostadinova, E., "Sorption of Arsenic, Bismuth, Mercury, Antimony, Selenium and Tin on Dithiocarbamate Loaded Polyurethane Foam as a Preconcentration Method for Their Determination in Water Samples by Simultaneous ICP-AES and ETAAS". *Analyst*, 122, 1997, 243.
49. Samanta, G., Chowdhury, T.R., Mandal, B.K., Biswas, B.K., Chowdhury, U.K., Basu, G.K., Chand, C.R., Lodh, D. and Chakraborti, D., "Flow-injection Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry for the Determination of Arsenic in Water and Biological Samples from Arsenic-Affected Districts of West Bengal, India and Bangladesh", *Microchem. J.*, 62 (1), 1999, 174.
50. Pozebon, D., Dressler, V.L., Gomes Neto, J.A. and Curtius, A.J., "Determination of Arsenic (III) and Arsenic (V) by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry After Complexation and Sorption on a C18 Bonded Silica Column". *Talanta*, 45, 1998, 1167.
51. Smichowski, P., Marrero, J., Ledesma, A., Polla, G. and Batistoni, D.A., "Speciation of As (III) and As (V) in Aqueous Solutions Using Baker's Yeast and Hydride Generation Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometric Determination" *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 15, 2000, 1493.

52. Zhang, Q., Minami, H., Inoue, S. and Atsuya, I., "Preconcentration by Coprecipitation of Arsenic and Tin in Natural Waters with a Ni-Pyrrolidine Dithiocarbamate Complex and Their Direct Determination by Solid-Sample Atomic-Absorption Spectrometry". *Fresenius J. Anal. Chem.*, 370, 2001, 860.
53. Ferreira, O. P., "Desenvolvimento de Materiais Porosos Bidimensionais, à Base de Al^{3+} e M^{2+} (Zn, Mg), para Uso na Remediação de Efluentes de Indústrias Têxteis", Dissertação de Mestrado, Instituto de Química – UNICAMP, Campinas, 2001.
54. Yamashita, M., Rosatto, S. S. and Kubota, L.T., "Electrochemical Comparative Study of Riboflavin, FMN and FAD Immobilized on the Silica Gel Modified with Zirconium Oxide", *J. Braz. Chem. Soc.*, 13 (5), 2002, 635.
55. Peixoto, C. R. M., "Imobilização e Estudos Eletroquímicos dos Complexos $[Co(sepulcrato)]^{3+}$ e $[Ru(EDTA)H_2O]$ sobre Superfície de Sílica Gel Modificada". Tese de Doutorado, Instituto de Química – UNICAMP, Campinas, 1996.
56. Terada, K., Matsumoto, K. and Inaba, T., "Differential Preconcentration of Arsenic (III) and Arsenic (V) with Thionalide Loaded on Silica Gel". *Anal. Chim. Acta*, 158, 1984, 207.
57. Nakashima, S., "Selective Separation of Arsenic (III) from Water and Sea Water by Flotation with Thionalide". *Fresenius J. Anal. Chem.*, 341, 1991, 570.
58. Roland, E. and Kleinschmit, P., "Zeolites" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, vol. A 28, 5th ed. rev., WCH, Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1985.
59. Elizalde-González, M. P., Mattusch, J., Einicke, W. D. and Wennich, R., "Sorption on Natural Solids for Arsenic Removal". *Chem. Engineer. J.*, 81, 2001, 187.
60. Peña, Y. P., López, W., Burguera, J. L., Burguera, M., Galignani, M., Brunetto, R., Carrero, P., Rondon, C. and Imbert, F., "Synthetic Zeolites as Sorbent Material for On-line Preconcentration of Copper Traces and its Determination Using Flame Atomic Absorption Spectrometry". *Anal. Chim. Acta*, 403, 2000, 249.

61. Macedo, M. I. F., "Síntese de Alumina por Processo Sol-Gel: Cinética e Morfologia", Tese de Doutorado, Instituto de Química – UNICAMP, Campinas, 1999.
62. Ebdon, L., Fisher, A. S. and Worsfold, J., " Determination of Arsenic, Chromium, Selenium and Vanadium in Biological Samples by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Using On-line Elimination of Interference and Preconcentration by Flow Injection". *J. Anal. At. Spectrom.*, 9, 1994, 611
63. Smichowski, P., Guntiñas, M. B. C. and Camara, C., "Preconcentration of Trace Antimony in Tap and Sea Water on Activated Alumina. Determination by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry". *Fresenius J. Anal. Chem.*, 348, 1994, 380.
64. Wang, L., Chen, A. S. C., Sorg, T. J. and Fields, K. A., "Field Evaluation of As Removal by IX and AA". *J. Am. Wat. Works Assoc.*, 94 (4), 2002, 161. (Abstract consultado pela Web of Science)
65. Chwirka, J. D., Thomson, B. M. and Stomp, J. M., "Removing Arsenic from Groundwater". *J. Am. Wat. Works Assoc.*, 92 (3), 2000, 79. (Abstract consultado pela Web of Science)
66. Lin, T. F. and Wu, J. K., "Adsorption of Arsenite and Arsenate Within Activated Alumina Grains: Equilibrium and Kinetics". *Wat. Res.*, 35 (8), 2001, 2049.
67. Peixoto, C. R. M., Gushikem, Y. and Baccan, N., "Selective Spectrophotometric Determination of Trace Amounts of Chromium (VI) Using a Flow- injection System With a Microcolumn of Zirconium (IV) Oxide Modified Silica Gel". *Analyst*, 117 (6), 1992, 1029.
68. Suzuki, T. M., Bomani, j. O., Matsunaga, H. and Yokoyama, T., "Removal of As (III) and As (V) by a Porous Spherical Resin Loaded with Monocyclic Hydrous Zirconium Oxide". *Chem. Lett.*, 11, 1997, 1119.
69. Suzuki, T. M., Tanco, M. L., Tanaka, D. A. P., Matsunaga, H. and Yokoyama, T., "Adsorption Characteristics and Removal of Oxo-Anions of Arsenic and Selenium on the

- Porous Polymers Loaded with Monoclinic Hydrated Zirconium Oxide". *Sep. Sci. Technol.*, **36** (1), 2001, 103. (Abstract consultado pela Web of Science)
70. Zhu, X. P. and Jyo, A., "Removal of Arsenic (V) by Zirconium (IV)-Loaded Phosphoric Acid Chelating Resin", *Sep. Sci. Technol.*, **36** (14), 2001, 3175. (Abstract consultado pela Web of Science)
71. Pearce, C.A., "Silicon Chemistry and Applications", The Chemical Society, London, 1972.
72. Buckley, A. M. and Greenblatt, M., "The Sol-Gel Preparation of Silica Gels". *J. Chem. Ed.*, **71** (7), 1994, 599.
73. Tsalev, D. L., Sperling, M. and Welz, B., "Flow Injection Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry Study of the Automated On-line Pre-reduction of Arsenate, Methylarsonate and Dimethylarsinate and High Performance Liquid Chromatographic Separation of Their L-cysteine Complexes". *Talanta*, **51**, 2000, 1059.
74. Dasgupta, P. K., Huang, H., Zhang, G. and Cobb, G. P., "Photometric Measurement of Trace As (III) and As (V) in Drinking Water". *Talanta*, **58**, 2002, 153.
75. Baccan, N., Andrade, J. C., Godinho, O. E. S. e Barone, J. S., "Química Analítica Quantitativa Elementar". 3ª ed., Ed. Blücher, São Paulo, 2001, p.300.
76. Tsalev, D.L. "Atomic Absorption Spectrometry in Occupational and Environmental Health Practice", vol.II, CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, 1985, p. 16.
77. Daus, B., Mattusch, J., Wenrich, R. and Weiss, H., "Investigation on stability and preservation of arsenic species in iron rich water samples". *Talanta*, **58** , 2002, 57.
78. Welz, B., "Atomic Absorption Spectrometry". 2nd edition. Weinheim, Deerfield Beach, 1985, p. 271.
79. Meites, L., "Handbook of Analytical Chemistry". New York: McGraw-Hill, 1963.

80. Bjerrum, J., Schwarzenbach, G. and Sillen, L. G., "Stability Constants of Metal-ion Complexes, with Solubility Products of Inorganic Substances". The Chemical Society, Burlington House, London, 1964.
81. Yatsimirskii, K. B. and Vasil'ev, "Instability Constants of Complex Compounds". Consultants Bureau, New York, 1960.
82. Marczenko, Z., "Spectrophotometric Determination of Elements". Ellis Horwood Limited, Chichester, 1976, p.609.

APÊNDICE 1

Tratamento do resíduo de arsênio

- Neutralizar o resíduo ácido contendo arsênio. Se o meio ficar levemente básico, neutralizá-lo com ácido sulfúrico 1 mol L⁻¹;
- Preparar uma solução de sulfeto de sódio (78 g L⁻¹) e adicionar lentamente à solução contendo arsênio já neutralizada (pH=7), de forma que ocorra a precipitação do As₂S₃;
- Decantar o sólido e filtrar. O resíduo contendo sulfeto de arsênio é embalado e enviado à Comissão de Segurança do IQ-UNICAMP para o destino final. A água mãe originária desta filtração deve ser tratada pois contém excesso de sulfeto de sódio.
- O excesso de sulfeto de sódio presente na água mãe é empregado no descarte de outros metais gerados no laboratório, como Co, Cu, etc. Para tal procedimento, eleva-se o pH da solução com NaOH, a fim de precipitar esses metais como hidróxido ou sulfeto. Espera-se ocorrer a decantação e filtra-se o material. O resíduo sólido também é encaminhado à Comissão de Segurança enquanto o líquido pode ser descartado na pia. Caso não existam metais a serem descartados, emprega-se um sal de ferro como cloreto ou sulfato na água mãe.

APÊNDICE 2

Tabela 12: Elementos constituintes do material de referência certificado CRM TMDW da High Purity Standards lote 812708.

Elemento	Concentração certificada ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Al	120
Sb	10
As	$80,0 \pm 0,4$
Ba	50
Be	20
Bi	10
Cd	10
Ca	35000
Cr	20
Co	25
Cu	20
Fe	100
Pb	40
Li	20
Mg	9000
Mn	40
Mo	100
Ni	60
K	2500
Rb	10
Se	10
Ag	2
Na	6000
Sr	250
Te	3
Tl	10
V	30
U	10
Zn	70

APÊNDICE 3

Tabela 13: Elementos constituintes do material de referência certificado NIST SRM 1640.

Elemento	Concentração certificada ($\mu\text{g kg}^{-1}$)
Al	$52,0 \pm 1,5$
Sb	$13,79 \pm 0,42$
As	$26,67 \pm 0,41$
Ba	$148,0 \pm 2,2$
Be	$34,94 \pm 0,41$
B	$301,1 \pm 6,1$
Cd	$22,79 \pm 0,96$
Cr	$38,6 \pm 1,6$
Co	$20,28 \pm 0,31$
Fe	$34,3 \pm 1,6$
Pb	$27,89 \pm 0,14$
Mn	$121,5 \pm 1,1$
Mo	$46,75 \pm 0,26$
Se	$21,96 \pm 0,51$
Ag	$7,62 \pm 0,25$
Sr	$124,2 \pm 0,7$
V	$12,99 \pm 0,37$
Cu	$85,2 \pm 1,2 *$
Li	$50,7 \pm 1,4 *$
Ni	$27,4 \pm 0,8 *$
K	$994 \pm 27 *$
Rb	$2,00 \pm 0,02 *$
Zn	$53,2 \pm 1,1 *$
Ca	$7045 \pm 89 *$
Mg	$5819 \pm 56 *$
Si	$4730 \pm 120 *$
Na	$29350 \pm 310 *$
Tl	$< 0,1 **$

* Concentração de referência

** Concentração informada

APÊNDICE 4

Tabela 14: Elementos constituintes do material de referência certificado BCR CRM 320.

Elemento	Concentração certificada (mg kg ⁻¹)	Elemento	Concentração de referência (mg kg ⁻¹)
As	76,7 ± 3,4	Al	82 x 10 ³
Cd	0,533 ± 0,026	Ba	531
Cr	138 ± 7	Be	2,5
Cu	44,1 ± 1,0	Ca	22 x 10 ³
Hg	1,03 ± (0,13)	Co	19
Ni	75,2 ± 1,4	Cs	5,0
Pb	42,3 ± 1,6	Eu	1,5
Sc	15,25 ± 0,36	Fe	45 x 10 ³
Se	0,214 ± 0,034	K	25 x 10 ³
Zn	142 ± 3	La	46
		Mg	20 x 10 ³
		Mn	0,8 x 10 ³
		Mo	0,6
		Na	20 x 10 ³
		P	1,1 x 10 ³
		Sb	0,6
		Si	278 x 10 ³
		Ti	5,0 x 10 ³
		Th	18
		U	6
		V	105
		Ce	95
		Sn	6,0
		Tl	0,5
		Ga	20