



UNICAMP

Número: 324/2005
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS
ÁREA DE METALOGÊNESE

RICARDO ROSSIN

**ESPECIAÇÃO DE ARSÊNIO INORGÂNICO EM ÁGUAS POR ESPECTROMETRIA
DE ABSORÇÃO ATÔMICA ACOPLADA COM GERADOR DE HIDRETOS**

Dissertação apresentada ao Instituto de Geociências
como parte dos requisitos para a obtenção do título de
Mestre em Geociências, Área de Metalogênese.

Orientador: Prof. Dr. Bernardino Ribeiro de Figueiredo

CAMPINAS - SÃO PAULO

Janeiro - 2005

**Catálogo na Publicação elaborada pela Biblioteca
do Instituto de Geociências/UNICAMP**

Rossin, Ricardo

Especiação de arsênio inorgânico em águas por espectrometria de absorção atômica acoplada com gerador de hidretos / Ricardo Rossin.- Campinas, SP.: [s.n.], 2005.

Orientador: Bernardino Ribeiro de Figueiredo.

Dissertação (mestrado) Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Geociências.

1. Arsênio – especiação química. 2. Espectrometria de absorção atômica. 3. Geoquímica analítica. 4- Água – análise. 5. Água – qualidade. I. Figueiredo, Bernardino Ribeiro de. II. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Geociências. III. Título.



UNICAMP

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS
ÁREA DE METALOGÊNESE**

AUTOR : Ricardo Rossin

**ESPECIAÇÃO DE ARSÊNIO INORGÂNICO EM ÁGUAS POR ESPECTROMETRIA
DE ABSORÇÃO ATÔMICA ACOPLADA COM GERADOR DE HIDRETOS**

ORIENTADOR : Prof. Dr. Bernardino Ribeiro de Figueiredo

Aprovada em : ____/____/____

EXAMINADORES :

Prof. Dr. Bernardino Ribeiro de Figueiredo _____ Presidente

Prof. Dr. Pedro Sérgio Fadini _____

Profa. Dra. Jacinta Enzweiler _____

Campinas, 4 de março de 2005

Aos meus pais e à minha filha.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Professor Dr. Bernardino Ribeiro de Figueiredo, pela orientação;

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela bolsa;

À Pró-Reitoria de Pesquisa da UNICAMP (PRP/FAEP), pelo apoio financeiro;

Ao Professor Dr. Ronaldo Luiz Mincato, pela amizade e apoio durante a jornada;

À Faculdade de Química do Centro de Ciências Exatas, Ambientais e de Tecnologias e aos Professores Dr. Wagner Alves Carvalho e Dra. Tânia Maria Paolieri Torniziello, pela disponibilização da infra-estrutura do Laboratório de Análise Instrumental da PUC-Campinas;

Ao Professor Dr. Kevin Telmer, por possibilitar a utilização do *ICP-MS - Lab. of Center of Earth and Ocean Sciences at Victoria University - Canadá*;

Ao Professor Dr. Rômulo Simões Angélica, pelo apoio crítico durante o desenvolvimento do trabalho;

Ao Dr. Ricardo Perobelli Borba, pelas discussões construtivas e ajuda durante a coleta das amostras;

Ao Laboratório de Análises Mineraias (LAMIM), do Rio de Janeiro, pelas análises realizadas;

Aos funcionários do Instituto de Geociências da UNICAMP, Valdirene, Edinalva, Lúcia, Aparecida, Helena e Aníbal, pela dedicação;

À Daniela e família, pelos anos de convívio e compreensão durante a caminhada;

Aos amigos Daniela Mary Yamashita, Bienvenido, Jimena, Mônica, Sérgio, Alexandre, William, Juliano, Cleyton, Diego, Fillippini, Márcio “Varvito”, Erick, Procópio, e tantos outros;

Em especial à minha namorada Marie-Eve, por todo amor, carinho e incentivo;

Aos meus familiares, pelo inestimável apoio.

SUMÁRIO

Agradecimentos	v
Sumário	vi
Lista de figuras	viii
Lista de tabelas	ix
Resumo	x
Abstract	xi
1 - INTRODUÇÃO	1
1.1 Apresentação.....	1
1.2 Determinação quantitativa do arsênio em águas.....	6
1.3 Aplicação em amostras de águas naturais.....	11
1.4 Objetivos.....	13
2 - MATERIAIS E MÉTODOS	14
2.1 Reagentes e soluções.....	14
2.2 Amostras de águas naturais.....	14
2.3 Métodos instrumentais da especiação de As por HG-AAS.....	16
2.4 Análise multielementar por ICP-MS.....	20
2.5 Análise de especiação de As por IC-ICPMS.....	20
3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	22
3.1 Avaliação da concentração ácida na formação de arsina sem pré-redução.....	22
3.2 Avaliação da concentração de HNO ₃ na determinação do As total por HG-AAS.....	23
3.3 Avaliação da concentração de NaBH ₄ na determinação do As total por HG-AAS.....	24
3.4 Determinação do As(III) por HG-AAS.....	25
3.5 Análise do material de referência certificado.....	26
3.6 Caracterização química das amostras de águas naturais.....	27
3.7 Determinação das espécies de As nas amostras de águas naturais.....	29

4 - CONCLUSÕES.....38

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....40

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama Eh-pH para o sistema As-Fe-O-H-S.....	12
Figura 2. Mapa de localização da área de coleta das amostras de águas naturais.....	15
Figura 3. Diagrama esquemático da técnica HG-AAS.....	17
Figura 4. Curva analítica para determinação de As total por HG-AAS.....	18
Figura 5. Curva analítica para determinação seletiva de As(III) por HG-AAS.....	19
Figura 6. Efeito da concentração de HCl na geração de arsina pelo As(III) e As(V) em H ₂ O sem pré-redução.....	22
Figura 7. Efeito da concentração do HNO ₃ na absorbância por HG-AAS obtida para 15 µg L ⁻¹ de As(V) tratado com L-cisteína 1% (m/v).....	23
Figura 8. Efeito da concentração de NaBH ₄ na absorbância por HG-AAS, para 10 µg L ⁻¹ de As(V) em HNO ₃ 0,05 mol L ⁻¹ tratado com L-cisteína 1% (m/v).....	24
Figura 9. Condição seletiva para determinação de As(III) por HG-AAS.....	25
Figura 10. Variação da concentração de As total por HG-AAS nas amostras preservadas com HNO ₃ 0,05 mol L ⁻¹	31
Figura 11. Razão As(III)/As(V) nas amostras de águas naturais por HG-AAS, em função do Eh.....	32
Figura 12. Espectro da amostra 1 por IC-ICPMS.....	33
Figura 13. Espectro da amostra 2 por IC-ICPMS.....	34
Figura 14. Espectro da amostra 3 por IC-ICPMS.....	34
Figura 15. Espectro da amostra 4 por IC-ICPMS.....	35
Figura 16. Espectro da amostra 5 por IC-ICPMS.....	35
Figura 17. Espectro da amostra 6 por IC-ICPMS.....	36
Figura 18. Comparação entre as razões As(III)/As(V) obtidas por HG-AAS e IC-ICPMS.....	37

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Alguns compostos de arsênio comumente encontrados em análises de especiação.....	5
Tabela 2. Localização das amostras de água natural, coletadas em MG em 01 e 02/05/2004.....	16
Tabela 3. Parâmetros químicos e instrumentais utilizados na determinação de As por HG-AAS.....	17
Tabela 4. Parâmetros químicos e instrumentais para determinação multielementar por ICP-MS.....	20
Tabela 5. Programa de eluição gradiente para determinação de As por IC-ICPMS.....	21
Tabela 6. Parâmetros químicos e instrumentais para determinação de As por IC-ICPMS.....	21
Tabela 7. Resultados do material de referência certificado NIST 1640, por ICP-MS.	26
Tabela 8. Características físico-químicas das amostras de águas naturais medidas in situ.....	27
Tabela 9. Caracterização química das amostras por cromatografia iônica.....	28
Tabela 10. Análise multielementar das amostras de águas naturais por ICP-MS.....	28
Tabela 11. Concentrações de As total por HG-AAS e ICP-MS nas amostras de águas naturais.....	30
Tabela 12. Concentrações de As(III) nas amostras de águas naturais, por HG-AAS.....	30



UNICAMP

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS
ÁREA DE METALOGÊNESE**

**ESPECIAÇÃO DE ARSÊNIO INORGÂNICO EM ÁGUAS POR ESPECTROMETRIA
DE ABSORÇÃO ATÔMICA ACOPLADA COM GERADOR DE HIDRETOS**

RESUMO

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Ricardo Rossin

As diferentes toxicidades das espécies de arsênio (As) tornam a sua determinação individual essencial para uma acurada avaliação de riscos. Neste trabalho foram avaliadas as condições experimentais sob distintas concentrações ácidas, presença de agente pré-redutor (L-cisteína) e concentração do redutor (NaBH_4), para quantificação das espécies inorgânicas de As em águas por HG-AAS. Para As total, com 1% de L-cisteína, foi definido $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de HNO_3 e 0,6% (m/v) de NaBH_4 . A determinação seletiva de As(III) foi realizada pelo uso de uma concentração reduzida (0,1% m/v) de NaBH_4 . Para amostras naturais, sem preservantes, as mesmas devem ser refrigeradas e protegidas da luz e a análise da especiação de As ser realizada imediatamente, para evitar alteração na distribuição das espécies. A acidificação com HNO_3 a $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, em amostras refrigeradas e protegidas da luz, se mostrou eficiente na preservação das espécies inorgânicas de As em águas por um período de até 4 meses. Porém, a adição de EDTA $0,0125 \text{ mol L}^{-1}$ ocasionou pequena variação na distribuição das espécies num período de 3 meses. A aplicação dos procedimentos em águas do Quadrilátero Ferrífero - MG, revelou concentrações de As total variando entre 6 e $2070 \mu\text{g L}^{-1}$ e As(III) de 2 a $43 \mu\text{g L}^{-1}$. Os resultados de As total em amostras de águas naturais e material de referência certificado por HG-AAS apresentaram boa concordância com os obtidos pelo uso da técnica de espectrometria de massas (ICP-MS). O método adotado constitui uma maneira simples, rápida e econômica de avaliar a distribuição das espécies inorgânicas de As em águas, sendo que a concentração de As(V) pode ser determinada pela diferença entre as concentrações de As total e As(III). Os resultados indicam, ainda, que as quantidades de As presentes nas águas da região são fortemente condicionadas pelas atividades de lavra e beneficiamento mineral, e que a distribuição das espécies de As é controlada basicamente pelo Eh das águas.



UNICAMP

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS
ÁREA DE METALOGÊNESE**

**INORGANIC ARSENIC SPECIATION IN WATERS BY HYDRIDE GENERATION
ATOMIC ABSORTION SPECTROMETRY**

ABSTRACT

MASTER SCIENCE DISSERTATION

Ricardo Rossin

Recognition of the significant differences in toxicity among arsenic species (As) makes the individual determination of these species essential for accurate risk assessments. Experimental conditions were evaluated under acid, NaBH₄ distinct concentrations and L-cistein pre-reduction to quantify the inorganic arsenic species in waters by HG-AAS. Total As was measured with L-cistein at 1 % (m/v) in 0.05 mol L⁻¹ HNO₃ and 0.6 % (m/v) NaBH₄. A selective As(III) determination was carried with 0.1% (m/v) NaBH₄. Natural waters without addition of any chemical compound for preservation should be cooled, kept in the dark and As speciation conducted as soon as possible to avoid species distribution changes. HNO₃ 0.05 mol L⁻¹ acidified, cooled and dark storage samples shown effective preservation of inorganic arsenic species up to 4 months. Samples with EDTA 0.0125 mol L⁻¹ addition shown small transformation among As compounds over a period of 3 months. Total As contents varied from 6 to 2070 µg L⁻¹ and As(III) from 2 to 43 µg L⁻¹ in waters from the Brazil - MG - Iron Quadrangle. Results using HG-AAS and ICP-MS in natural waters and standard reference material were fairly consistent. The HG-AAS adopted method might be a simple and economic way to evaluate the inorganic As species in waters and also the As(V) can be determinate by the difference between total As and As(III). Results shown that As level in waters of studied region is mining activity related and Eh controls the relative amount of As(V) and As(III).

1. INTRODUÇÃO

1.1 Apresentação

Nas últimas décadas, a preocupação com a qualidade do meio ambiente vem crescendo dentro dos mais diversos setores da sociedade em geral e, em particular, na comunidade científica. Este crescimento pode ser verificado pelo contínuo aumento das publicações, na forma de artigos, em revistas científicas especializadas e livros, e comunicações em reuniões e eventos científicos destinados ao tema. Nesta temática, merece destaque a questão da preservação dos recursos hídricos e a necessidade de monitorar e controlar possíveis contaminações dos seus mais diferentes compartimentos. Dentre as fontes de contaminação das águas ganham relevo os metais pesados, que estão entre os mais tóxicos e persistentes nestes ambientes. Portanto, suas fontes, mecanismos de transporte, transformações e destinos precisam ser bem conhecidos para que medidas mitigadoras possam ser implementadas.

Junto com os metais pesados normalmente são abordados alguns metalóides, como o arsênio (As), devido à afinidade geoquímica e ao caráter tóxico desses elementos. Assim, o termo metais pesados se refere a uma classe de elementos químicos, com densidade maior que 5 g cm^{-3} (Csuros 1997), muitos dos quais, como Pb, As, Hg, Cd e Sn, são deletérios para os seres vivos. Os metais pesados se distinguem dos compostos orgânicos tóxicos por serem absolutamente não-degradáveis, de maneira que podem acumular-se nos diferentes compartimentos do ambiente. Estes elementos são encontrados na atmosfera, hidrosfera, litosfera e biosfera, porém os principais locais de fixação final dos metais pesados são os solos e sedimentos (Baird 2002).

A biodisponibilidade de um metal pesado, a uma dada concentração, presente em um curso de água natural depende do pH e da quantidade de carbono dissolvido e em suspensão, já que interações como a complexação, adsorção e precipitação podem remover de forma satisfatória alguns íons metálicos e eliminar sua atividade biológica potencial (Baird 2002).

O elemento As é classificado como um metalóide do grupo V da tabela periódica (n° atômico 33, massa atômica 74,92) e apresenta estados de oxidação -3 , 0 , $+3$ e $+5$, que se manifestam na natureza em diversas formas químicas, inorgânicas e orgânicas. No Sistema Terra encontra-se amplamente distribuído e, em termos de abundância relativa, é o décimo quarto elemento na água do mar e o décimo segundo no corpo humano (Mandal & Susuki 2002). Na

crosta terrestre a concentração média é de $2 \mu\text{g g}^{-1}$, em solos é de $5,5 \mu\text{g g}^{-1}$, na água do mar não poluída varia entre 2 e $3 \mu\text{g L}^{-1}$ e nos organismos marinhos de 1 a mais de $30 \mu\text{g g}^{-1}$ (Smith & Huyck 2001; Barra *et al.* 2000). Em águas naturais pode ocorrer nas formas inorgânicas As(III) (arsenito) e As(V) (arsenato) e nas formas orgânicas íon monometilarsônico (MMA) e íon dimetilarsínico (DMA), sendo que nas águas subterrâneas na forma de arsenito e arsenato e nas águas do mar, lagoas, lagos e onde houver possibilidade de biometilação, o arsenito e arsenato ocorrem junto com MMA e DMA (Anderson *et al.* 1986). O processo de biometilação (adição de CH_3 por atividade biológica) dos compostos inorgânicos de As pode ocorrer pela ação de microorganismos como bactérias (*e.g. Escherichia coli, Flavobacterium sp, Methanobacterium sp*) e fungos (*e.g. Aspergillus glaucus, Candida Humicola*) que oxidam o As(III) a As(V) e reduzem o CH_3^+ a CH_3^- , produzindo sob condições oxidantes MMA e DMA (Mandal & Suzuki 2002). Os principais fatores que controlam a distribuição das espécies de As nas águas são o pH, a salinidade e o Eh (Burguera & Burguera 1997).

A principal fonte de As são os minerais, onde está presente na composição de mais de 200 espécies, dentre as quais, aproximadamente 60% são arsenatos, 20% sulfetos e sulfossais, e os outros 20% correspondem aos arsenetos, arsenitos, óxidos, silicatos e arsênio elementar (Onishi 1969; Mandal & Suzuki 2002). O mineral de minério de As mais abundante é a arsenopirita, FeAsS (Smedley & Kinniburgh 2002), que ocorre freqüentemente associada a outros minerais, especialmente nos depósitos e ocorrências de minérios sulfetados (Figueiredo 2000; Matschullat 2000). Outras fontes de As para o ambiente resultam de sua participação em complexos biológicos, processos químicos e aplicações nas indústrias: metalúrgica, farmacêutica, química, de tintas, vidros e semicondutores (Barra *et al.* 2000; Matschullat 2000; Nriagu 1994). Também é utilizado como conservante para madeira e promotor de crescimento de aves e porcos. Compostos contendo As são, ainda, utilizados no tratamento de determinadas doenças e, na agricultura, em herbicidas, inseticidas e desfolhantes (Burguera & Burguera 1997; Matschullat 2000). Portanto, os processos de contaminação das águas e dos solos podem ser tanto naturais, por metilação biológica, pela ação do intemperismo, erosão e vulcanismo, que liberam o As naturalmente a partir de minérios; como antrópicos, pelos rejeitos de minerações e pela utilização na indústria e agricultura (Niagu 1994).

A toxicidade do As é conhecida desde a época dos antigos romanos, quando compostos como As_2O_3 eram usados por suicidas e assassinos (Baird 2002). A definição de toxicidade

apresentada por Smith & Huyck (2001) diz que esta é a capacidade de um elemento ou composto químico de afetar adversamente qualquer função biológica. Registro recente de contaminação das águas subterrâneas por As, em escala catastrófica, foi relatado em Bengala Ocidental e Bangladesh, em 1983, onde, até hoje, é estimado que cerca de 25 milhões de pessoas continuam a consumir água com teores de As superiores à $50 \mu\text{g L}^{-1}$ e mais de 300.000 pessoas, somente em Bengala Ocidental, apresentam lesões de pele (Chakraborti *et al.* 2002). A exposição crônica aos compostos inorgânicos de As pode causar várias doenças como: conjuntivite, hiperqueratose, hiperpigmentação, doenças cardiovasculares, distúrbios no sistema nervoso central e vascular periférico, câncer de pele e pulmão, gangrena nos membros e aumento na frequência de abortos espontâneos (Barra *et al.* 2000; NRC 1999).

Atualmente, nas águas, os limites permitidos de As são de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ em água não tratada (CONAMA 1986), para não afetar a vida aquática e $10 \mu\text{g L}^{-1}$ em água potável (ANVISA 2004; OMS 2001).

O efeito tóxico das diferentes espécies de As depende, diretamente, de sua forma química. Em águas, o As trivalente (arsenito) é 60 vezes mais tóxico do que o pentavalente (arsenato) e os compostos inorgânicos são 100 vezes mais tóxicos do que as formas orgânicas (MMA e DMA) (Chatterjee *et al.* 1995). Portanto, o conhecimento apenas da concentração total deste elemento é uma informação limitada, especialmente, com relação aos danos que pode causar à saúde, em particular, e ao meio ambiente em geral.

A metilação do As inorgânico no corpo humano é um processo de desintoxicação que ocorre nos rins e reduz a afinidade do composto para com o tecido. As etapas de metilação são: $\text{As(V)} \rightarrow \text{As(III)} \rightarrow \text{MMA(V)} \rightarrow \text{MMA(III)} \rightarrow \text{DMA(V)}$. Logo, quando As inorgânico é ingerido, é através da urina (a principal via de eliminação) que As inorgânico e os seus metabólitos, ou seja, DMA e MMA são eliminados (Barra *et al.* 2000). Assim, a concentração de As na urina, é o bio-indicador mais apropriado para se avaliar a exposição humana aos seus compostos.

Compostos arseno-orgânicos presentes em sistemas biológicos são muito menos tóxicos. A arsenobetaína (AsB), por exemplo, principal derivado de arsênio encontrado em organismos marinhos é essencialmente não tóxica e é excretada na urina, sem modificação, com tempo de residência curto (6 a 24 horas no máximo). Se o As é ingerido nas formas menos tóxicas MMA e DMA, ou nas formas não tóxicas AsB e arsenocolina (AsC) nenhum processo de metilação ou

desmetilação parece ocorrer e estas formas são excretadas sem aparente mudança na sua estrutura (Barra *et al.* 2000).

Para avaliação dos impactos ambientais provocados por elementos tóxicos é fundamental a compreensão do conceito químico de especiação química. Na química analítica, o termo refere-se à identificação e quantificação das diferentes formas químicas de um dado elemento numa dada matriz, sendo que a concentração total corresponde à somatória das concentrações parciais de todas as espécies presentes. A definição apresentada pela IUPAC sobre a especiação química diz que esta consiste em um processo no qual se evidencia a forma atômica ou molecular de um dado analito. De acordo com Havezov (1996), ela foi definida, em 1991, como a identificação e quantificação de diferentes e definidas espécies, formas ou fases na qual o elemento ocorre. Assim, no caso do As, a biodisponibilidade, o transporte e as propriedades físico-químicas podem diferir grandemente, dependendo de sua forma química. Portanto, informações sobre as espécies são tão importantes para avaliar as implicações toxicológicas, quanto para elucidação do ciclo biogeoquímico do elemento.

As inúmeras variáveis envolvidas no ciclo biogeoquímico do As exigem, portanto, métodos analíticos adequados para a determinação seletiva e quantitativa das diferentes espécies presentes nas diferentes matrizes, e também para a correta avaliação de sua toxicidade, impacto ambiental e riscos à saúde humana relacionados à sua exposição. Em amostras de águas, a análise de especiação química normalmente envolve a separação do elemento em seus diferentes estados de oxidação, uma pré-concentração no caso do elemento ocorrer em baixos teores e, por fim, a quantificação de cada uma das espécies detectadas (Burguera & Burguera 1997). A Tabela 1 lista os compostos de As que são objeto da análise de especiação química.

Tabela 1. Alguns compostos de arsênio comumente encontrados em análises de especiação.

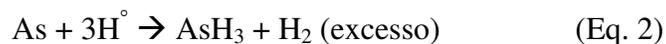
Nome	Abreviatura	Fórmula química	pKa	Fontes
Arsina (gás)	-	AsH ₃	-	3
Compostos inorgânicos				
Arsenito (ácido arsenioso)	As (III)	$\begin{array}{c} \text{HO} - \text{As} - \text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	9,3	1; 2; 3
Arsenato (ácido arsênico)	As (V)	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{O} = \text{As} - \text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	2,3; 6,9; 11,4	1; 2; 3
Compostos orgânicos				
Ácido monometilarsônico	MMA (V)	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{O} = \text{As} - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	3,6; 8,2	1; 2; 3
Ácido dimetilarsínico	DMA (V)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{O} = \text{As} - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1,6; 6,2	1; 2; 3
Arsenobetaína	(AsB)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C} - \text{As}^+ - \text{CH}_2 - \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{array} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	4,7	1; 2; 3
Arsenocolina	(AsC)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C} - \text{As}^+ - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-	2; 3

Fontes: 1) B'Hymer & Caruso 2004; 2) Gong *et al.* 2002; 3) Barra *et al.* 2000.

1.2 Determinação quantitativa do arsênio em águas

A espectrometria de absorção atômica acoplada com gerador de hidretos (HG-AAS) é uma das técnicas mais amplamente utilizadas na determinação da especiação química do As, por ser sensível à determinação do elemento e ser uma técnica relativamente simples, rápida e de baixo custo. A utilização da geração de hidretos com detecção por AAS para determinação de As foi relatada pela primeira vez na literatura por Holak (1969), e desde então, esta técnica vem sendo aprimorada.

A técnica de AAS é baseada na observação de que átomos de um elemento podem absorver radiação eletromagnética quando atomizados e o comprimento de onda da luz absorvida são específicos para cada elemento. O espectrômetro de absorção atômica compreende um dispositivo de atomização, uma fonte de luz e um detector. Esta técnica pode ser acoplada com gerador de hidretos (HG) ou com forno de grafite para determinação de elementos específicos, obtendo-se assim, menores limites de detecção. A introdução da amostra por HG apresenta a vantagem de diminuir a ação de interferentes, pois promove a separação da espécie de interesse da matriz (Yan & Ni 1994), permitindo a obtenção de limites de detecção da ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ na determinação de arsênio. Este processo envolve as seguintes etapas: **1)** Geração do hidreto (Equações 1 e 2) utilizando, geralmente, como agente redutor o borohidreto de sódio (NaBH_4) em meio ácido, que promove a formação de AsH_3 (arsina) a partir do arsenito e do arsenato, de CH_3AsH_2 a partir do MMA e de $(\text{CH}_3)_2\text{AsH}$ a partir do DMA, sendo a geração destes hidretos dependente do pH (Le *et al.* 1994); **2)** Separação (através de um separador gás-líquido) e transporte do hidreto volátil até o sistema de atomização via gás de arraste, como nitrogênio ou argônio, que são relativamente puros e inertes; **3)** Atomização (Equação 3) que pode ser feita em um tubo de quartzo aquecido externamente por uma chama ar-acetileno, a temperaturas em torno de 800-1000 °C, ou eletricamente. Após o aquecimento, ocorre a decomposição da arsina pela ação da temperatura e pelas colisões com radicais hidrogênio (H°), gerando átomos livres em fase gasosa. Estes átomos no estado elementar vão absorver a radiação eletromagnética emitida por uma fonte, no comprimento de onda da luz específica do elemento, proporcionalmente à concentração de átomos de As presentes. Esta absorção é detectada por um fotomultiplicador, gerando conseqüentemente o sinal analítico.



Diversos pesquisadores (Carrero *et al.* 2001; Quináia & Rollemberg 2001; Shraim *et al.* 1999; Le *et al.* 1994; Lopez *et al.* 1992; Narsito & Agterdenbos 1987) estudaram as condições experimentais para a determinação seletiva de espécies de arsênio por HG-AAS, em particular, a concentração de NaBH₄ e dos possíveis ácidos utilizados (*e.g.* HCl, HNO₃, H₂SO₄, CH₃COOH) tanto em processos de batelada quanto em fluxo contínuo. Entretanto, devido à variedade de configurações e condições, é difícil obter-se uma descrição clara de como estes fatores influenciam a sensibilidade das medidas. Portanto, o desenvolvimento de um método analítico para quantificação da especiação do As em águas por HG-AAS deve considerar todos os parâmetros envolvidos na análise, tais como: coleta, conservação da amostra, concentração do redutor, concentração do ácido, vazão do gás de arraste, temperatura de atomização e volume de injeção da amostra. Deve considerar, ainda, que a amostragem, preservação e manuseio das amostras podem ser fontes de erros tão significativos para os resultados da análise de traços, quanto à própria análise química (Campos *et al.* 2002).

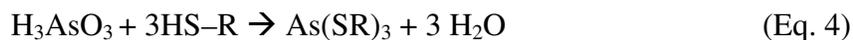
A validação dos resultados pode ser feita através da análise simultânea de materiais de referência certificados para As, ou pela adição e recuperação de padrão e, ainda, pela comparação com um método independente de análise.

Os procedimentos de coleta, de tratamento e de preservação das amostras para determinação da especiação de um elemento, requerem um planejamento detalhado e cuidadoso, pois, a natureza desta tarefa é distinta daquela usada na determinação da concentração total do elemento. Nos estudos de especiação é fundamental manter o equilíbrio entre as formas químicas do elemento nas amostras, desde a coleta até a análise. Portanto, as amostras depois de coletadas devem ser analisadas no menor espaço de tempo possível. Mais ainda deve ser avaliado com cautela o uso de soluções preservativas, como a acidificação do meio, que pode modificar o equilíbrio químico entre as espécies presentes (Haswell *et al.* 1985).

Na técnica HG-AAS, as interferências espectrais podem ser corrigidas com um corretor de fundo como lâmpada de deutério. As principais interferências podem ocorrer nas fases líquida e gasosa. Na fase líquida afeta a eficiência da geração do hidreto devido à competição pelo agente redutor por íons interferentes como Fe(III), Co(II), Ni(II) e Cu(II) que precipitam ou podem co-precipitar a espécie de interesse ou ainda adsorver o hidreto. Outras espécies que também geram hidretos voláteis em contato com o NaBH₄, como o selênio e o antimônio e, em menor escala, o mercúrio, também podem causar interferências na fase gasosa, competindo pelos radicais hidrogênio na célula de atomização (Welz & Melcher 1983; 1984a; 1984b; e Welz & Marianne 1986).

Os diferentes estados de oxidação do As também podem causar interferência na determinação da concentração total do elemento. O uso da geração de hidretos para a determinação de As é, como citado anteriormente, dependente do pH. O mesmo sinal analítico não pode ser obtido para uma mesma concentração das diferentes espécies, quando a mesma concentração ácida é utilizada (Le *et al.* 1994). Neste caso, é necessário uma pré-redução das espécies presentes através da utilização de um redutor auxiliar como, por exemplo, L-cisteína (Carrero *et al.* 2001; Shraim *et al.* 1999; Le *et al.* 1994; Chen *et al.* 1992) ou iodeto de potássio (Quináia & Rollemberg 2001; Yano *et al.* 2000), previamente à reação com o NaBH₄.

Segundo Carrero *et al.* (2001), as reações de pré-redução e complexação do As na presença de componentes químicos contendo o grupo Tiol (HS-R, onde R corresponde à CH₂CH(NH₂)COOH) como é o caso da L-cisteína, são supostamente produto dos correspondentes complexos tiolato de As(III) formados com a forma oxidada do reagente (R-S-S-R). O mecanismo proposto pelo citado autor para as espécies As(III) e As(V) é representado a seguir:



Os complexos organo sulfurosos de As(III) formados reagem com o NaBH₄ em meio ácido produzindo arsina (AsH₃), em um mesma faixa de concentração ácida otimizada (Carrero *et al.* 2001; Le *et al.* 1994).

Em experimentos conduzidos por Chen *et al.* (1992), à temperatura ambiente e em meio ácido HNO_3 $0,02 \text{ mol L}^{-1}$, o tempo da reação de redução de As(V) a As(III) utilizando-se L-cisteína nas concentrações 1, 0,5 e 0,25% (m/v) foi de 35, 60 e 135 minutos, respectivamente. Portanto, a L-cisteína é um eficiente agente pré-redutor, que pode reduzir As(V) a As(III) rapidamente, aumentando a sensibilidade ao elemento e com a vantagem da utilização de concentrações ácidas reduzidas, além de diminuir a interferência causada por íons de metais de transição presentes na matriz (Carrero *et al.* 2001; Chen *et al.* 1992).

Progressos analíticos consideráveis foram alcançados ao longo da última década na determinação das espécies de arsênio. A HG-AAS proporciona sensibilidade e seletividade para determinação de As, porém somente as espécies que geram hidretos são passíveis de serem determinadas por esta técnica (Borba *et al.* 2003). O acoplamento do alto poder de separação da cromatografia com a seletividade e a ótima sensibilidade da espectrometria de massas (ICP-MS) tem se mostrado uma ferramenta poderosa para separação e determinação das várias espécies de As em diferentes matrizes, mesmo com a utilização de volumes reduzidos de amostras (μL^{-1}).

A técnica de espectrometria de massas acoplada com fonte de plasma (ICP-MS) é uma técnica multielementar que apresenta baixos limites de detecção para a maioria dos elementos, com alto grau de seletividade e razoável precisão e exatidão. O plasma indutivamente acoplado é um feixe de átomos de argônio, aquecido por calor indutivo de radiofrequência e acionado por faísca de alta frequência. A amostra é aspirada por um nebulizador para a tocha de ICP que serve como atomizador e ionizador, com temperaturas da ordem de 6.000 a 10.000 K. O plasma é um ambiente menos sujeito a interferências químicas, físicas, espectrais e por ionização, do que a chama, entre outras vantagens (Skoog *et al.* 2002).

Existem vários tipos de sistema de detecção para a espectrometria de massas atômicas, sendo o tipo mais comum o analisador de massas quadripolar. Tal instrumento é constituído de quatro hastes cilíndricas paralelas que servem de eletrodos com as hastes opostas conectadas eletricamente, sendo um par ligado ao lado positivo e o outro ligado ao terminal negativo. A cada par de hastes são aplicados potenciais de radiofrequência variável e 180° fora de fase. Os íons são acelerados no espaço entre as hastes por um potencial de 5 a 10 V. Enquanto isso as voltagens nas hastes são aumentadas simultaneamente e a sua razão é mantida constante. Num dado momento, somente os íons com determinada razão massa/carga (m/z) atingem o transdutor e os

demais são dirigidos as hastes e convertidos em moléculas neutras. Este tipo de equipamento funciona, portanto, como um filtro de massas (Skoog *et al.* 2002).

Na análise de As por ICP-MS a formação de íons poliatômicos como, por exemplo, $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$ deve ser levada em conta. O As é um elemento monoisotópico com massa atômica 75 e pode sofrer interferência espectral devido à possibilidade do argônio do plasma combinar-se com o cloreto presente na matriz da amostra formando $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$ que possui o mesmo sinal de massa. Uma correção matemática pode ser utilizada para se eliminar esta interferência. A interferência no sinal causada pelo ArCl^+ pode ser calculada e subtraída do sinal 75 através do monitoramento da massa 77, pois o cloro possui dois isótopos, ^{35}Cl e ^{37}Cl e, portanto, $^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl}$ deve se formar no plasma na razão isotópica do cloro 35: 37 (B'Hymer & Caruso 2004).

Outra técnica utilizada na especificação do As é a cromatografia líquida de troca iônica, que é basicamente aplicada para a separação de íons e substâncias facilmente ionizáveis. Esta técnica é baseada no princípio de afinidade entre a fase estacionária, contendo íons em superfície, com os íons de carga oposta na fase móvel, podendo-se usar dois modos de separação: troca aniônica ou catiônica. Neste caso, a força iônica do soluto, o pH da fase móvel, a força iônica e a concentração da solução tampão, além da vazão e da temperatura podem influenciar na separação e nos tempos de retenção dos analitos na cromatografia líquida de troca iônica (B'Hymer & Caruso 2004). Na análise de As por esta técnica as espécies submetidas à especificação são ânions (arsenato, MMA e DMA) ou cátions (AsB e AsC) ou ainda compostos não carregados sob pH neutro (ácido arsenioso). A separação das espécies de As é dependente do pH. Em pH neutro o arsenato ($\text{pK}_a = 2,3$), o MMA ($\text{pK}_a=3,6$) e o DMA ($\text{pK}_a= 6,2$) estão presentes como ânions; AsC como cátion; AsB como *Zwitterion* (composto anfiprótico, capaz de doar e receber prótons) e ácido arsenioso ($\text{pK}_a=9,3$) como espécie não carregada (Barra *et al.* 2000). Logo, tanto cromatografia líquida de troca aniônica quanto de troca catiônica devem ser utilizadas para separação dessas espécies iônicas de As. As colunas de troca aniônica são empregadas para separar As(III), As(V), MMA e DMA com um mínimo de retenção de AsB e AsC, enquanto as de troca catiônica são mais empregadas para separação de AsB e AsC (Gong *et al.* 2002).

1.3 Aplicação em amostras de águas naturais

Para aplicação do método de determinação quantitativa da especiação de As e avaliar a distribuição dessas espécies em águas naturais foram selecionados os municípios de Ouro Preto, Mariana e Nova Lima, todos no Estado de Minas Gerais - Brasil. Esta região é desde o século XVIII intensamente e intermitentemente minerada para ouro, entre outros bens minerais. As mineralizações de ouro, em particular, encontram-se associadas a formações ferríferas e veios de quartzo em zonas de alteração hidrotermal, com forte controle estrutural. Nas paragens dos diversos depósitos auríferos da região se destacam a presença comum de pirrotita, pirita e arsenopirita, em proporções variáveis e associações minerais características de cada depósito.

Em regiões como esta, de grande produção mineral, as atividades de pesquisa, prospecção e lavra de depósitos minerais podem causar danos irreversíveis ao meio ambiente. Na fase de lavra, especialmente, pela liberação de substâncias tóxicas para as drenagens a partir das minas, das bacias e pilhas de rejeitos e provável alteração das águas subterrâneas, da flora e da fauna originais. Na região focada é preocupante a contaminação das águas superficiais e subterrâneas pela liberação de quantidades apreciáveis de As a partir dos minérios auríferos, conforme relatado em estudos anteriores (Borba *et al.* 2000 e 2003; Pimentel *et al.* 2003).

No ambiente, dentre as possíveis fontes de As, o consumo de água contaminada é, provavelmente, a principal via de exposição humana (Smedley & Kinniburgh 2002). Enquanto, que a toxicidade e a biodisponibilidade dos diferentes compostos de As dependem diretamente da sua forma química.

Em ambientes aquáticos contendo As, a razão As(III)/As(V) é controlada, basicamente, pela variação do pH e Eh. A Figura 1 apresenta o diagrama Eh-pH teórico para o sistema As-Fe-O-H-S (Daus *et al.* 2002). No intervalo de águas naturais, em condições de Eh alto a moderado, o As pode estar presente, preferencialmente, como oxianions pentavalentes H_3AsO_4^- , H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} e AsO_4^{3-} (arsenato), já em condições mais redutoras, Eh baixo, as espécies trivalentes H_3AsO_3 (arsenito) são predominantes (Mandal & Suzuki 2002).

A compreensão desses fatores que condicionam a distribuição das espécies de As é fundamental para a correta coleta e preservação das amostras. Assim, a obtenção de informações do meio a ser amostrado, no momento da coleta, é importante para o entendimento dos processos naturais e dos diferentes efeitos toxicológicos dos dois estados de oxidação do As. Segundo

McCleskey (2004), para estabilizar as espécies de As dissolvidas, quando da impossibilidade destas serem analisadas de imediato, é imperativo que as amostras sejam filtradas, preservadas com a adição de ácido ou de EDTA e estocadas protegidas da luz. A filtragem remove a maioria das partículas coloidais e microorganismos que podem afetar a razão As(III)/As(V) dissolvida. A acidificação previne a oxidação e precipitação dos hidróxidos de Fe e Mn que podem co-precipitar ou adsorver o As. O EDTA complexa o Fe e o Mn, inibindo a formação de precipitados. A estocagem das amostras protegidas da luz previne reações fotoquímicas que podem afetar a distribuição das espécies de As.

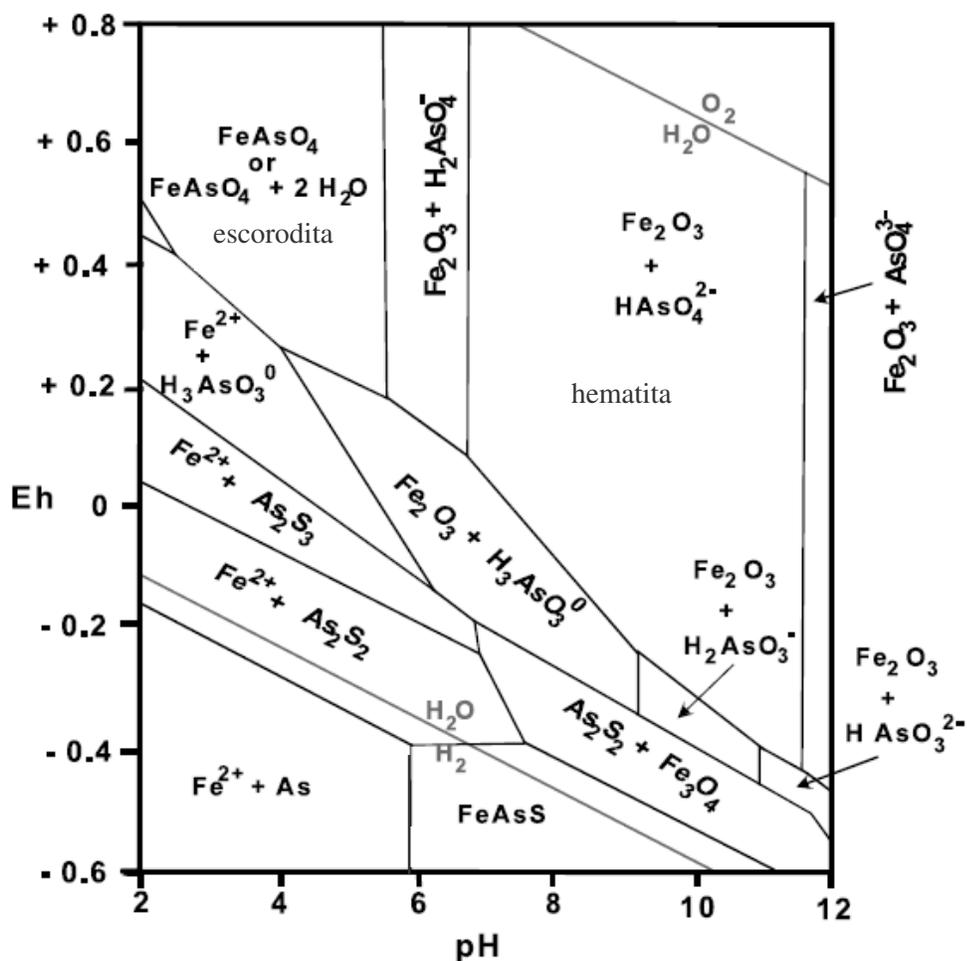
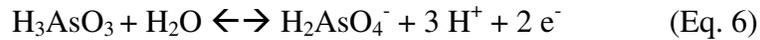


Figura 1. Diagrama Eh-pH para o sistema As-Fe-O-H-S, modificado de Vink (1996) por Daus *et al.* 2002, onde $\Sigma \text{As} = \Sigma \text{S} = \Sigma \text{Fe} = 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.

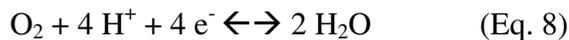
A preservação das amostras visa prevenir que no intervalo entre a amostragem e a análise ocorra a oxidação do As(III), de acordo com a seguinte reação:



O potencial de oxidação padrão dessa reação é + 0,56 V (Brett & Brett 2000, *apud* Daus *et al.* 2002). Porém, estudos já realizados por Daus *et al.* (2000) demonstraram que o oxigênio apenas é incapaz de oxidar o As, sendo que a associação do oxigênio com outros elementos pode promover tal oxidação, como por exemplo:

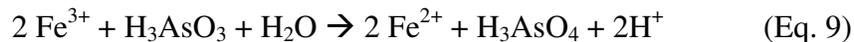


Junto com



Reações como estas são essenciais para a oxidação do As. A hipótese é que íons ferrosos são oxidados pelo oxigênio dissolvido e os íons férricos podem oxidar o As(III).

Segundo Emmett & Khoe (2001) (*apud* McCleskey *et al.* 2004), a oxidação do As(III) em conjunto com a redução fotoquímica do Fe(III) ocorre de acordo com a seguinte reação:



1.4 Objetivos

Desenvolver e aplicar método analítico para determinação quantitativa das espécies inorgânicas do As em águas utilizando a técnica de espectrometria de absorção atômica acoplada com gerador de hidretos, comparando tais resultados com aqueles obtidos por ICP-MS e IC-ICPMS. Aplicar este método para especiação do As em amostras de águas naturais dos municípios de Ouro Preto, Mariana e Nova Lima - Minas Gerais - Brasil.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Com o objetivo de otimizar os procedimentos analíticos, previamente a coleta das amostras para determinação da especiação do As em águas naturais da área de estudo, foram avaliadas as condições laboratoriais que poderiam interferir na obtenção dos resultados de amostras reais. Nesta etapa, buscou-se avaliar e definir as concentrações dos reagentes químicos e os parâmetros instrumentais adequados para a realização das análises.

2.1 Reagentes e soluções

Todas as soluções empregadas nas análises foram preparadas utilizando-se reagentes com grau de pureza analítico (MERCK) e água ultrapura com resistividade $18 \text{ M}\Omega\text{cm}^{-1}$ obtida com sistema de tratamento Millipore. A solução de As(V) foi preparada a partir da diluição da solução de As (As_2O_5 em H_2O) de 1000 mg L^{-1} MERCK - Tritisol. A solução de As(III), com 100 mg L^{-1} , foi preparada dissolvendo-se $0,06606 \text{ g}$ de As_2O_3 em 25 mL de solução a 20% (m/v) de NaOH e neutralizada com 50 mL de solução a 10% de HCl e diluída até 500 mL . As diluições da solução de As(V) bem como o preparo e diluições da solução de As(III) foram feitas diariamente. As soluções redutoras de borohidreto de sódio a $0,1\%$ e $0,6\%$ (m/v), foram preparadas momentos antes de sua utilização, em soluções de hidróxido de sódio a $0,1\%$ e $0,5\%$ (m/v), respectivamente. O material de referência certificado NIST 1640 (água natural) foi utilizado para verificar a exatidão dos resultados analíticos.

2.2 Amostras de águas naturais

Oito amostras de água foram coletadas, das quais seis superficiais e duas subterrâneas, nos municípios de Ouro Preto, Mariana e Nova Lima - Minas Gerais - Brasil (Figura 2). A amostragem foi realizada entre os dias 1 e 2 de maio de 2004. Em cada local, previamente a coleta, foram medidos eletroquimicamente *in situ* os valores de pH, Eh, condutividade, oxigênio dissolvido (OD), sólidos totais dissolvidos (STD), turbidez e temperatura da água. Em cada local de amostragem, foram coletadas três amostras individuais, imediatamente filtradas através de uma membrana de acetato de celulose $0,45 \mu\text{m}$ (Millipore), acondicionadas protegidas da luz em

frascos de polietileno âmbar (Nalgon), refrigeradas e preservadas. Para cada uma das amostras foram adotados os seguintes procedimentos de conservação: **1)** sem adição de preservante para determinação da especiação do As por HG-AAS em análise realizada no dia seguinte ao da coleta; **2)** acidificação a $0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ para determinação de As total por HG-AAS e **3)** adição de $0,0125 \text{ mol L}^{-1} \text{ EDTA}$ para determinação multielementar por ICP-MS e especiação de As por IC-ICPMS (McCleskey 2004).

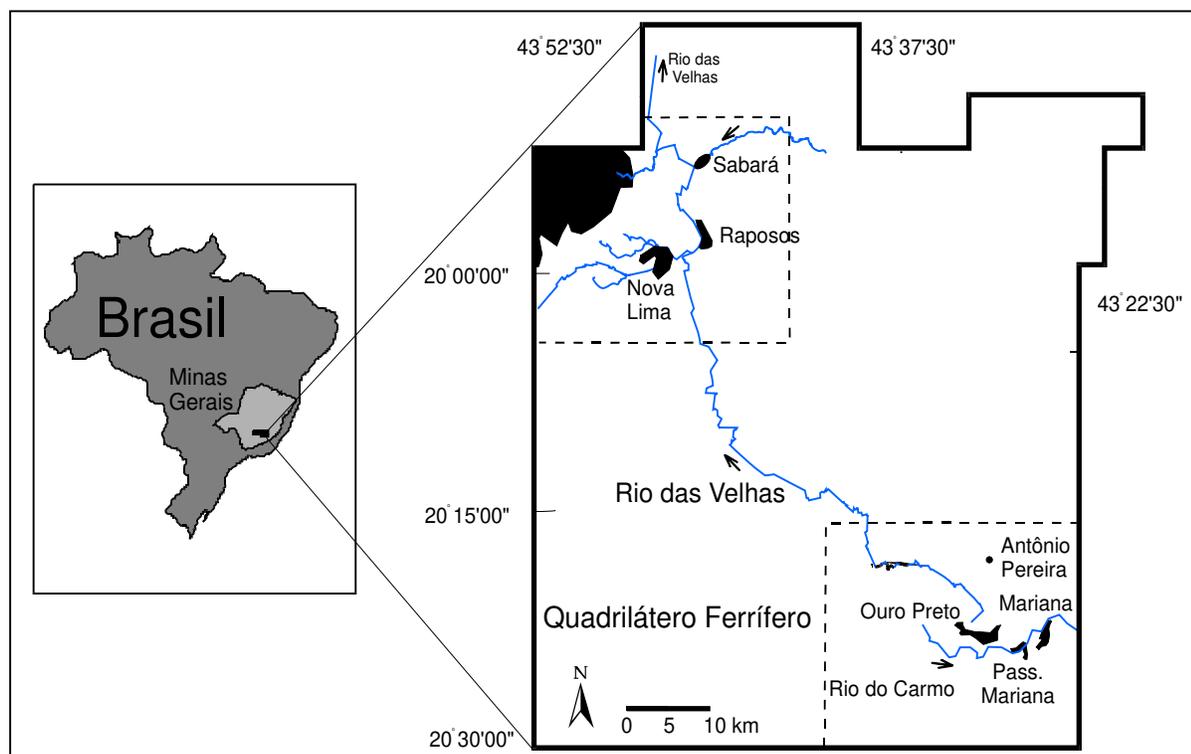


Figura 2. Mapa de localização da área de coleta das amostras de águas naturais.

Em cada local de amostragem também foi coletada uma amostra para análise ânions, por cromatografia iônica. Esta alíquota foi filtrada através de uma membrana de acetato de celulose $0,45 \mu\text{m}$ (Millipore) e refrigerada. A alcalinidade total foi determinada em análise realizada no mesmo dia da coleta por titulação com H_2SO_4 e azul de bromocresol como indicador, em água não filtrada.

As localidades onde as amostras foram coletadas (Tabela 2) apresentam as seguintes características: **(1)** - Rio do Carmo, a montante da cidade de Mariana, próximo a paredão rochoso, influência antrópica, a jusante da mina de Passagem; **(2)** - Lago na mina de Passagem, a

montante da cidade de Mariana, mina de ouro desativada, ponto turístico, local onde eventualmente se pratica mergulho; (3) - Mina Chico-Rei, mina de ouro muito antiga e desativada, localizada na cidade de Ouro Preto, ponto turístico; (4) - Casa no bairro Piedade, cidade de Ouro Preto, local de abastecimento da caixa d'água da prefeitura, utilizada para consumo local; (5) - Fonte localizada no bairro Padre Faria, cidade de Ouro Preto, utilizada para consumo humano; (6) - Ribeirão do Cardoso, ao lado da pilha de rejeitos do Galo, cidade de Nova Lima; (7) - Ribeirão do Queiroz, cidade de Nova Lima, após usina de beneficiamento mineral e (8) - Hotel na cidade de Mariana, água da rede de abastecimento Municipal.

Tabela 2. Localização das amostras de água natural, coletadas em MG, em 01 e 02/05/2004.

Amostras	Coordenadas (UTM/UPS)	Altitude	Descrição
1	0664297 7746368	722	Rio do Carmo
2	-	-	Lago Mina de Passagem
3	0656662 7745105	719	Mina Chico - Rei
4	0657936 7745398	1116	Casa Bairro Piedade
5	0657938 7745388	1110	Fonte Padre Faria
6	0623059 7790096	743	Ribeirão do Cardoso
7	0623697 7789930	725	Ribeirão do Queiroz
8	0665098 7745655	741	Hotel cidade de Mariana

2.3 Métodos instrumentais da especiação de As por HG-AAS

As análises de As total e As(III) realizadas por HG-AAS foram feitas no Laboratório de Análise Instrumental da Faculdade de Química - Centro de Ciências Exatas, Ambientais e de Tecnologias da PUC-Campinas. Foi utilizado espectrômetro de absorção atômica Analyst 300 Perkin Elmer, acoplado ao gerador de hidretos Varian VGA 77. As condições experimentais

adotadas para este sistema estão descritas na Tabela 3 e o diagrama esquemático da técnica HG-AAS é apresentado na Figura 3.

Tabela 3. Parâmetros químicos e instrumentais utilizados na determinação de As por HG-AAS.

Parâmetros	Condições
Comprimento de onda	193,7 nm
Lâmpada HCL	15 mA
Fenda	0,7 nm
Tempo de espera	45 seg
Tempo de leitura	5 seg
Medida do sinal	Absorbância
Chama (ar/acetileno)	10 mL min ⁻¹ (ar); 3 mL min ⁻¹ (C ₂ H ₂)
Gás de arraste (Argônio)	3,5 kgf m ⁻²
Redutor para As total	0,6% (m/v) NaBH ₄ , 0,5% NaOH (m/v); 1 mL min ⁻¹
Pré-redução para As total	1% (m/v) L-cisteína, HNO ₃ 0,05 mol L ⁻¹ ; por 50 min ⁻¹
Redutor para As ³⁺	0,1% (m/v) NaBH ₄ , 0,1% NaOH (m/v); 1 mL min ⁻¹
HCl para As ³⁺	2 mol L ⁻¹ ; 1 mL min ⁻¹
Amostra	9 mL min ⁻¹

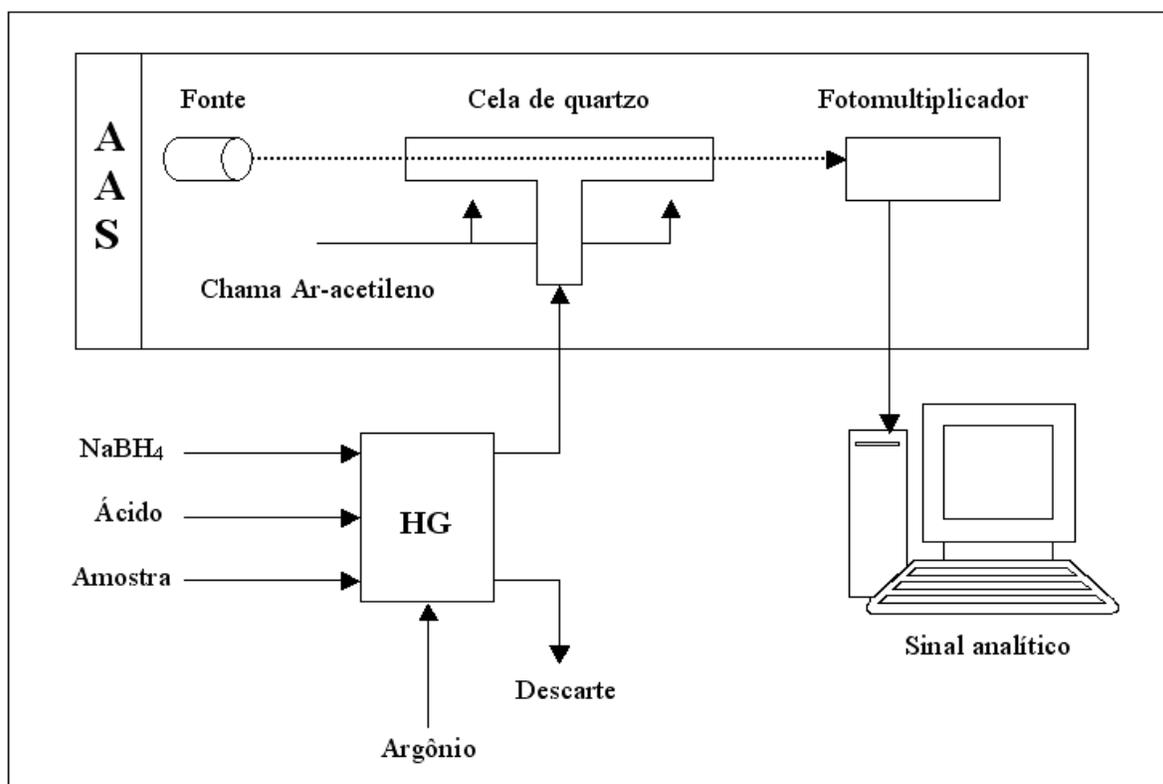


Figura 3. Diagrama esquemático da técnica HG-AAS.

Determinação do As total com L-cisteína por HG-AAS

A determinação do As total nas amostras de águas naturais foi realizada através da pré-redução com L-cisteína 1% (m/v), adicionado diretamente nas amostras acidificadas a HNO_3 0,05 mol L^{-1} , e o tempo de reação antes da leitura das amostras foi de 50 min. A solução redutora 0,6% (m/v) de NaBH_4 , preparada em solução 0,5% (m/v) de NaOH , e a amostra foram adicionadas pelo gerador de hidretos na razão de 1:9 mL min^{-1} , respectivamente. A curva analítica utilizada na calibração do equipamento foi preparada com solução de As(V) tratada do mesmo modo que as amostras, nas condições descritas na Tabela 3, e é apresentada na Figura 4.

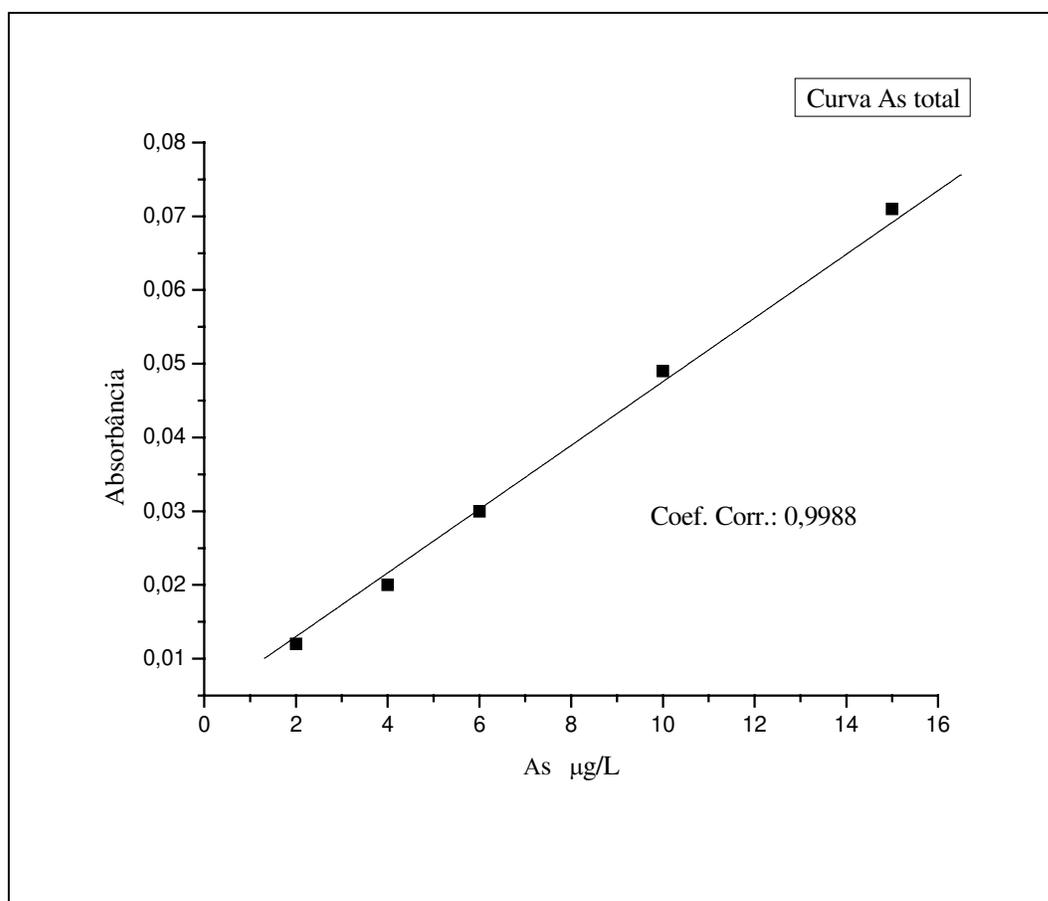


Figura 4. Curva analítica para determinação de As total por HG-AAS.

Determinação do As(III) por HG-AAS

A determinação seletiva de As(III) nas amostras de águas naturais foi realizada diretamente nas amostras preservadas com o gerador de hidretos adicionando soluções de HCl 2 mol L⁻¹ e NaBH₄ 0,1% (m/v), preparada em solução 0,1% (m/v) de NaOH. As soluções de HCl, de borohidreto de sódio e a amostra foram misturadas pelo gerador de hidretos nas vazões 1:1:9 mL min⁻¹, respectivamente. A curva analítica utilizada na calibração do equipamento, nas condições descritas na Tabela 3, é mostrada na Figura 5.

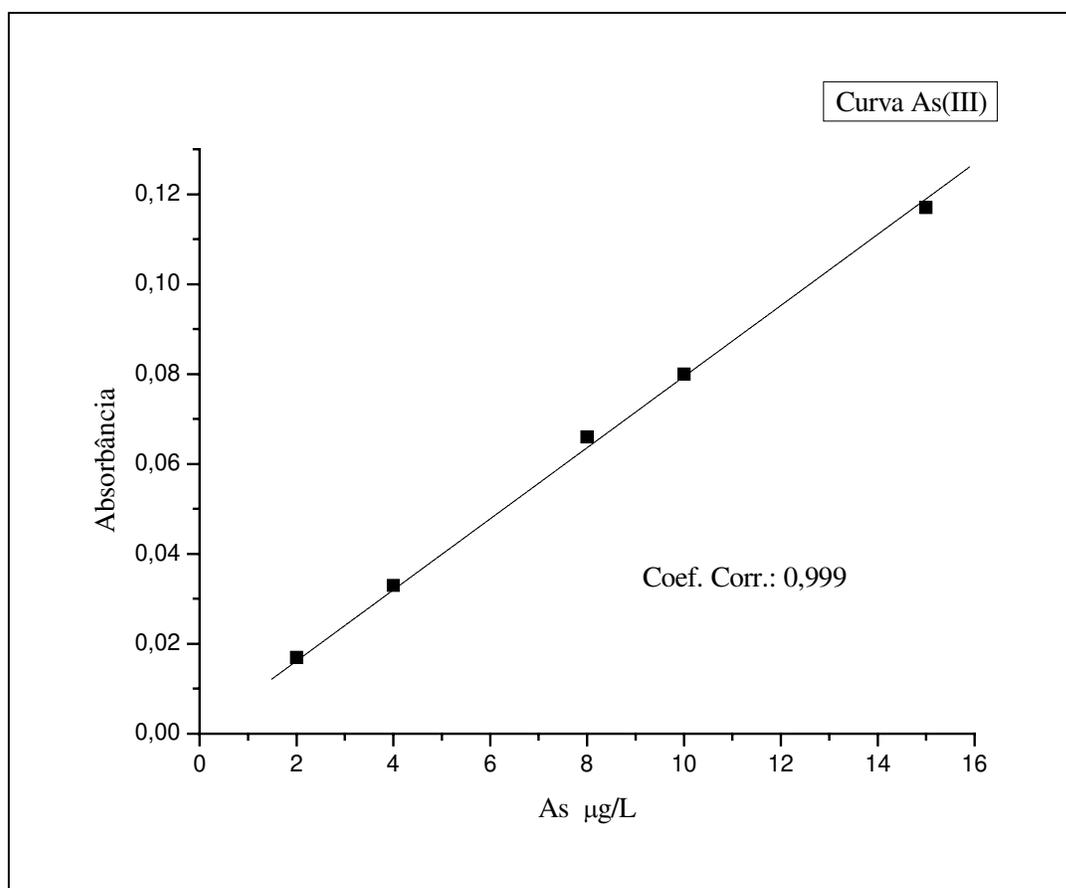


Figura 5. Curva analítica para determinação seletiva de As(III) por HG-AAS.

2.4 Análise multielementar por ICP-MS

Para a análise multielementar foi utilizado um espectrômetro de massas de ultra-alta sensibilidade Fison VG-PQ II S + ICP-MS com software de controle Plasma Quad - VG Elemental. Tais análises foram realizadas no laboratório de ICP-MS do *Center of Earth and Ocean Sciences* da *Victoria University*, British Columbia, Canadá. A otimização do sinal analítico (*tunning* do equipamento) no ICP-MS foi feita diariamente utilizando-se uma solução contendo 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ de As e 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ de índio (In). Uma solução contendo concentrações conhecidas dos elementos Ge e In foi adicionada às amostras como traçador interno. A introdução da amostra foi feita com nebulizador pneumático tipo concêntrico e utilizando um amostrador automático com bomba peristáltica. A Tabela 4 lista os parâmetros químicos e instrumentais para determinação multielementar por ICP-MS.

Tabela 4. Parâmetros químicos e instrumentais para determinação multielementar por ICP-MS.

Parâmetros	Condições
Potência	Aplicada 1350 W Refletida 2 W
Vazão argônio	Plasma 15,6 L min ⁻¹ Nebulizador 0,8 L min ⁻¹ Auxiliar 1,1 L min ⁻¹
Introdução da amostra	Nebulização pneumática
Vazão	0,3 mL min ⁻¹
Cone	1,0 mm
Skimmer	0,7 mm

2.5 Análise de especiação de As por IC-ICPMS

A análise de especiação de As por IC-ICPMS foi realizada utilizando-se um Cromatógrafo de Íons Dionex DX 600 com amostrador automático e bomba operando em modo gradiente. O volume de injeção da amostra foi de 250 μL (*loop size*) através das colunas de troca iônica AG7 (coluna guarda) e AS7 (coluna analítica) Dionex conectadas ao ICP-MS utilizando um nebulizador pneumático concêntrico com vazão de 1 mL min⁻¹. A determinação das espécies foi realizada a partir do método padrão sugerido pelo fabricante no manual das colunas analíticas

(Documento N.º 031299 - DIONEX 2002). O cromatógrafo foi operado em modo gradiente com os seguintes eluentes: **E1**) água desionizada; **E2**) Borato de amônio 30 mM - pH 9,5; **E3**) hidróxido de amônio 200 mM e **E4**) dihidrogênio fosfato de amônio 30 mM. O programa de eluição gradiente utilizado está representado na Tabela 5. O ICP-MS foi usado como detector e com exceção da vazão no nebulizador, que foi aumentada para 1 mL min⁻¹, todos os outros parâmetros analíticos (Tabela 4) no ICP-MS foram mantidos. A Tabela 6 lista os parâmetros químicos e instrumentais para determinação da especiação de As por IC-ICPMS.

Tabela 5. Programa de eluição gradiente para determinação de As por IC-ICPMS.

Tempo (min)	Condições gradientes			
	% E1	% E2	% E3	% E4
0	70	30	0	0
0,1	70	30	0	0
3,0	70	30	0	0
3,1	0	0	0	100
7,0	0	0	0	100
7,1	25	0	25	50
17,0	25	0	25	50
17,1	0	100	0	0
22,0	0	100	0	0
22,1	70	30	0	0
27,0	70	30	0	0

Tabela 6. Parâmetros químicos e instrumentais para determinação de As por IC-ICPMS.

Parâmetros cromatográficos	Condições
Coluna analítica	Dionex AS7 4 mm x 250 mm
Coluna guarda	Dionex AG7 4 mm x 50 mm
Vazão	1 mL min ⁻¹
Volume de injeção da amostra	250 µL
Modo	Gradiente
Fase móvel	(1) Água deionizada (2) Borato de amônia 30 mM - pH 9,5 (3) Hidróxido de amônia 200 mM (4) Dihidrogênio fosfato de amônia 30 mM
Tempo total de eluição	27 min

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

O desenvolvimento do trabalho consistiu de 2 etapas principais. A primeira para determinação das condições analíticas para determinação de As por HG-AAS. A segunda etapa envolveu a aplicação dos procedimentos definidos em águas naturais e sua comparação com os resultados obtidos por técnicas analíticas independentes, no caso, ICP-MS e IC-ICPMS. Foram avaliadas também as melhores condições de preservação e estocagem das amostras de campo.

3.1 Avaliação da concentração ácida na formação de arsina sem pré-redução

Para definição das condições experimentais, primeiro foi avaliado o efeito da concentração ácida na geração de arsina pelo As(III) e As(V) sem o tratamento da amostra com pré-redutor. Duas soluções, uma com $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de As(III) e outra com $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de As(V), foram preparadas com água desionizada. Na análise instrumental, foi variada a concentração ácida no gerador de hidretos entre 1 e 10 mol L^{-1} de HCl, mantendo fixa a concentração de NaBH_4 , em 0,6% (m/v). Os resultados são apresentados na Figura 6.

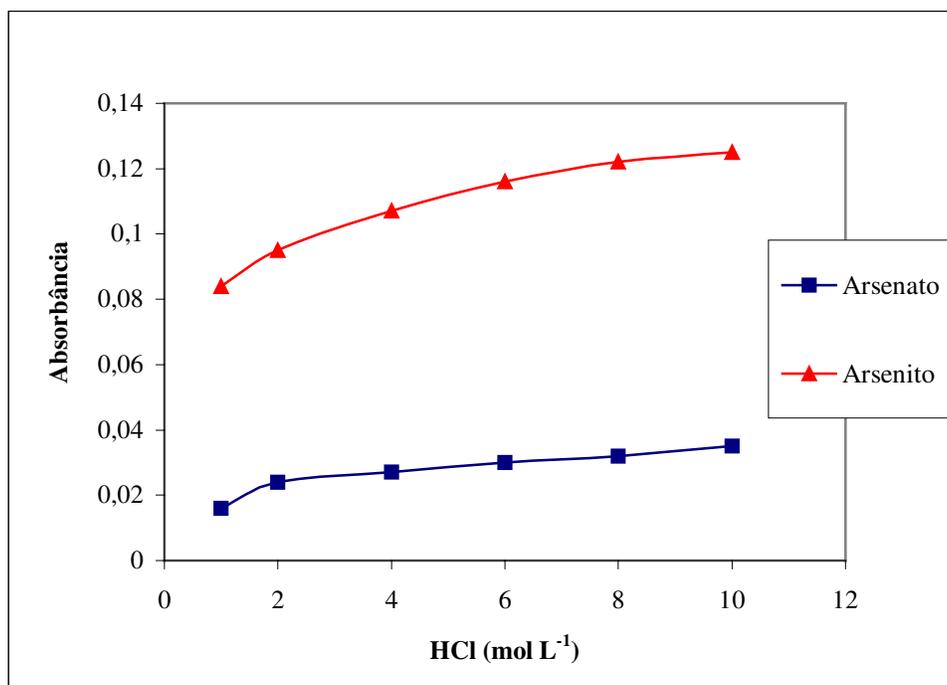


Figura 6. Efeito da concentração de HCl na geração de arsina pelo As(III) e As(V) em H_2O sem pré-redução.

Nas soluções das duas espécies foram observados incrementos do sinal de absorvância com o aumento da concentração ácida. Os valores de absorvância na amostra contendo As(III) foram, em média, 400% superiores aos de da amostra contendo As(V).

Estes resultados, assim como outros anteriormente descritos (Anderson *et al.* 1986; Carrero *et al.* 2001; Le *et al.* 1994; Shraim *et al.* 1999) demonstram a diferença na capacidade de formação de arsina entre as espécies para uma mesma concentração ácida. Portanto, para uma acurada determinação da concentração total é necessário utilizar um agente pré-redutor, como a L-cisteína.

3.2 Avaliação da concentração de HNO₃ na determinação do As total por HG-AAS

O efeito da concentração do HNO₃ na determinação de As total foi avaliado em amostra tratada com L-cisteína 1% (m/v) e tempo de pré-redução de 50 minutos. A concentração de HNO₃ foi avaliada no intervalo de 0,01 a 0,1 mol L⁻¹, mantendo fixa a concentração de NaBH₄ em 0,6 % (m/v). Os resultados deste experimento são apresentados na Figura 7.

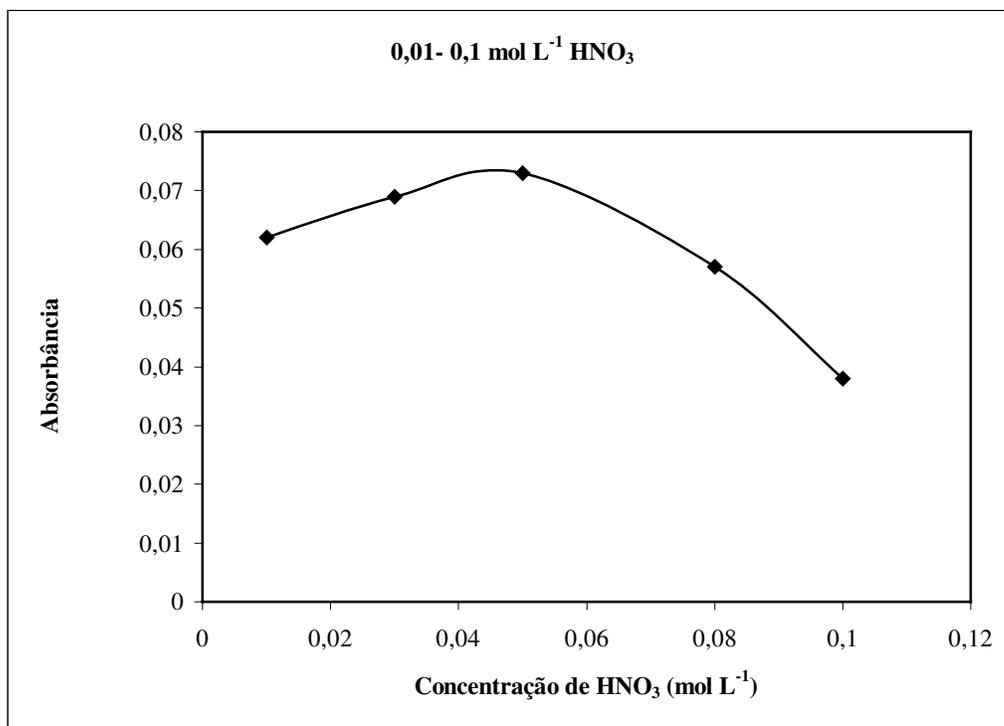


Figura 7. Efeito da concentração do HNO₃ na absorvância por HG-AAS obtida para 15 µg L⁻¹ de As(V) tratado com L-cisteína 1% (m/v).

Os sinais máximos de absorvância foram obtidos numa faixa de concentração ácida variável entre 0,04 e 0,06 mol L⁻¹. Assim, para o HNO₃ foi selecionada a concentração de 0,05 mol L⁻¹ para as análises seguintes. Decorrente, tal concentração foi adotada para preservação das amostras coletadas no campo, fato que permite um único procedimento de acidificação, que proporciona a conservação da amostra e a preparação do meio reacional para análise instrumental por HG-AAS.

3.3 Avaliação da concentração de NaBH₄ na determinação do As total por HG-AAS

O efeito da concentração de NaBH₄ na análise de amostra tratada com L-cisteína 1% (m/v) e concentração do HNO₃ de 0,05 mol L⁻¹ por um período de pré-redução de 50 minutos, foi avaliada. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 8. Um aumento na absorvância é observado com o crescimento da concentração de NaBH₄ até 0,6 % (m/v). Acima desta concentração não é observado aumento da absorvância.

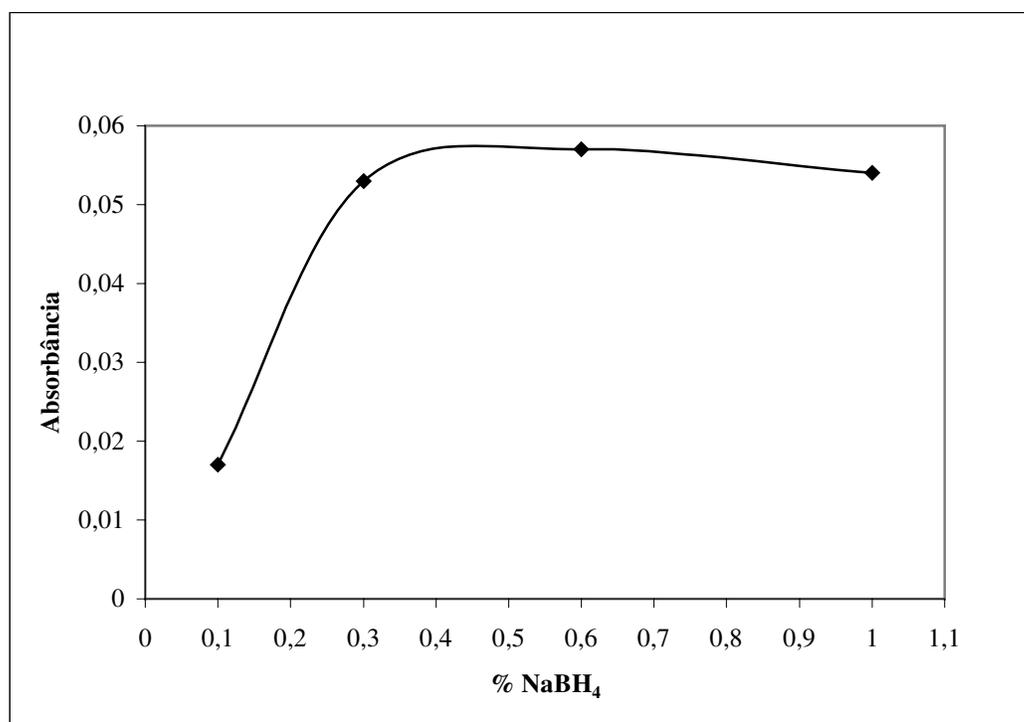


Figura 8. Efeito da concentração de NaBH₄ na absorvância por HG-AAS, para 10 µg L⁻¹ de As(V) em HNO₃ 0,05 mol L⁻¹ tratado com L-cisteína 1% (m/v).

3.4 Determinação do As(III) por HG-AAS

A determinação seletiva de As(III) foi realizada com base na baixa cinética de reação do As(V) na geração de hidretos e utilizando uma concentração reduzida de NaBH_4 (Borba 2002; Shraim 1999; Sigrist 2004). Sob estas condições, foi verificado que praticamente apenas o As(III) gera hidretos.

O procedimento foi testado pela leitura de amostras contendo concentrações conhecidas de As(III) e As(V) em água desionizada. O gerador de hidretos foi operado em modo padrão com a adição de soluções de HCl 2 mol L^{-1} e NaBH_4 $0,1\%$ (m/v). A análise de uma solução contendo $20 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de As(V) não gerou sinal de absorvância. Na seqüência, foram preparadas seis amostras com concentração de $10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de As(III). Nestas amostras foram adicionados respectivamente, 0, 10, 20, 30, 60 e $100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de As(V) e sob estas condições não foi observada interferência significativa do As(V) no sinal do As(III). A diferença entre o valor medido na amostra com $10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de As(III) e na amostra com $10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de As(III) e $100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de As(V) foi de, apenas, $1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. Tal diferença pode ser considerada dentro do limite de variação instrumental do equipamento. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 9.

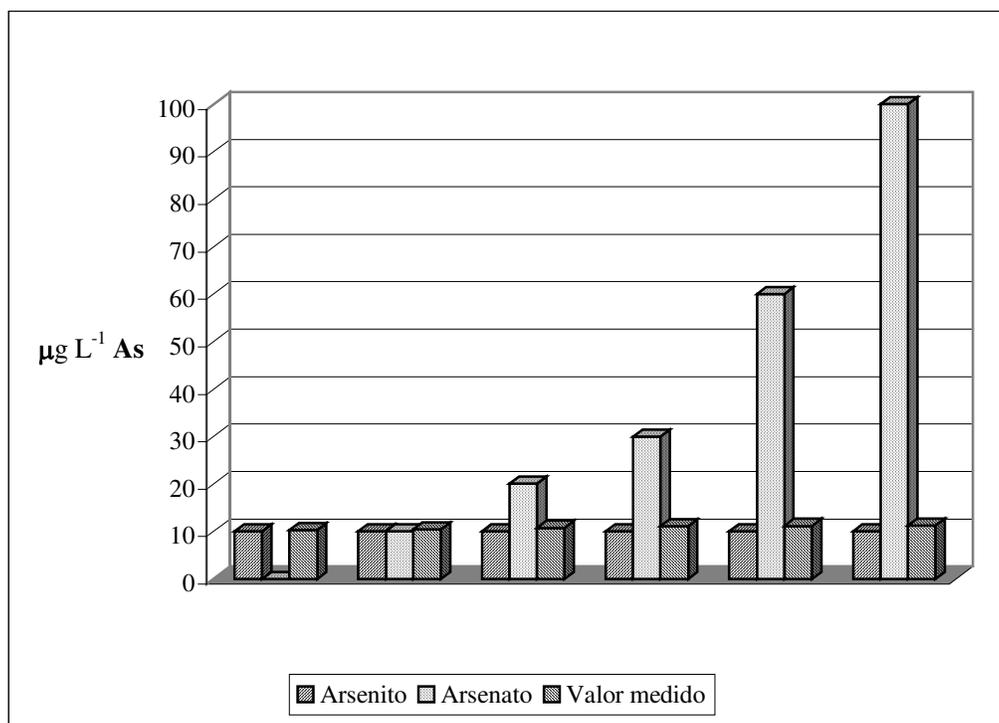


Figura 9. Condição seletiva para determinação de As(III) por HG-AAS.

3.5 Análise do material de referência certificado

A exatidão dos métodos de determinação do As total por HG-AAS e de determinação multielementar por ICP-MS foram avaliados pela análise de material de referência certificado NIST 1640 (água natural). Os resultado obtido por HG-AAS para o As foi de $27,8 \mu\text{g L}^{-1} \pm 1,1$ (média \pm S.D., $n = 6$) sendo que o valor certificado para este elemento é de $26,67 \mu\text{g L}^{-1} \pm 0,41$. Os limites de detecção para os métodos de determinação por HG-AAS, calculados pela média das medidas do branco mais 3 vezes o desvio padrão (critério 3σ), para $n = 7$, foram de $1,2 \mu\text{g L}^{-1}$ para As total e de $1,5 \mu\text{g L}^{-1}$ para As(III). Os resultados para o material de referência certificado (NIST 1640) analisado por ICP-MS (média \pm S.D., $n = 3$) encontram-se na Tabela 7, que apresenta também os valores certificados com as respectivas incertezas analíticas, ao nível de confiança de 95%.

Tabela 7. Resultados do material de referência certificado NIST 1640, por ICP-MS.

Elementos	ICP-MS	Valores certificados
⁶⁰ Ni	$27,9 \pm 0,1$	$27,4 \pm 0,8$
⁶⁵ Cu	$86,7 \pm 1,5$	$85,2 \pm 1,2$
⁷⁵ As	$28,9 \pm 0,4$	$26,67 \pm 0,41$
⁷⁷ Se	$18,3 \pm 0,2$	$21,96 \pm 0,51$
⁹⁵ Mo	$48,6 \pm 2,1$	$46,75 \pm 0,26$
¹⁰⁷ Ag	$7,5 \pm 0,1$	$7,62 \pm 0,25$
¹¹¹ Cd	$23,8 \pm 0,4$	$22,79 \pm 0,96$
¹³⁷ Ba	$142,1 \pm 3,2$	$148 \pm 2,2$
²⁰⁸ Pb	$26,1 \pm 0,4$	$27,89 \pm 0,14$

O resultados do material de referência certificado analisado por ICP-MS apresentam boa concordância com os respectivos valores certificados.

O limite de detecção por ICP-MS para As, na configuração utilizada, foi de $1,4 \mu\text{g L}^{-1}$ (valor informado pelo software de controle) e é muito semelhante aos valores obtidos por HG-AAS, demonstrando, portanto, a viabilidade do método de determinação de As total por HG-AAS. O sistema de introdução da amostra por HG, como citado anteriormente, apresenta a vantagem de separar o analito da matriz diminuindo sensivelmente possíveis interferências. Este sistema também pode ser adotado em acoplamento com o ICP-MS, possibilitando a determinação de concentrações de As da ordem de ng L^{-1} .

3.6 Caracterização química das amostras de águas naturais

As características das amostras de águas naturais coletadas em Minas Gerais e medidas no momento da coleta são apresentadas na Tabela 8. Merece destaque, o pH variável entre 6,4 e 8,0; o Eh entre 271 e 560 (mV) e as baixas condutividades elétricas, entre 4 e 20 mS/m, com exceção da amostra 7 coletada no Ribeirão do Queiroz, cuja condutividade foi de 190 mS/m, ou seja cerca de 10 vezes maior. O oxigênio dissolvido presente nestas águas apresenta concentrações normais, entre 8,4 e 9,6 mg L⁻¹.

Tabela 8. Características físico-químicas das amostras de águas naturais medidas *in situ*.

Amostras	Características físico-químicas							
	pH	Cond. (mS/m)	Turbidez	OD (mg L ⁻¹)	Temperatura (°C)	STD (g L ⁻¹)	Eh (mV)	HCO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹)
1	7,1	11	25	9,6	17,2	0,07	420	39,0
2	8,0	20	5	8,6	21,4	0,13	478	87,8
3	6,9	7	5	8,4	19,4	0,05	502	9,7
4	6,4	8	2	8,8	18,7	0,05	560	5,8
5	6,9	12	3	8,9	18,9	0,08	527	11,7
6	7,4	11	23	8,4	18,7	0,07	271	48,8
7	7,5	190	9	9,0	21,6	1,20	452	39,0
8	7,8	4	3	9,3	18,0	0,03	556	14,6

As águas destinadas a consumo humano apresentam os menores teores do ânion bicarbonato. De forma geral, os demais parâmetros não apresentaram variação em função dos locais de coleta. Exceto a maior turbidez das amostras 1 e 6, refletindo a provável influência da proximidade de área residencial e dos rejeitos de mineração.

A análise realizada no Laboratório de Análises Mineraias da Cia de Pesquisas e Recursos Mineraias, LAMIN, do Rio de Janeiro, por cromatografia iônica para ânions, é apresentada na Tabelas 9. Os resultados da determinação multielementar nas amostras de águas naturais por ICP-MS (média ± S.D., $n = 3$) são apresentados na Tabela 10.

Tabela 9. Caracterização química das amostras por cromatografia iônica*.

Amostras	Concentrações em mg L ⁻¹						
	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻²	Br ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ⁺³	SO ₄ ⁺²
1	0,14	2,92	< 0,1	0,05	4,1	< 0,2	15,5
2	0,08	1,94	< 0,1	< 0,05	2,1	< 0,2	31,6
3	0,04	1,99	< 0,1	< 0,05	3,0	< 0,2	20,1
4	0,01	9,07	< 0,1	< 0,05	20,2	< 0,2	2,1
5	0,01	9,63	< 0,1	< 0,05	24,5	< 0,2	12,2
6	0,07	4,91	< 0,1	< 0,05	3,0	0,2	9,1
7	0,66	6,97	2,7	0,06	6,9	< 0,2	1042,3
8	0,03	2,41	< 0,1	< 0,05	3,6	< 0,2	3,4
3 (D)	0,04	2,02	< 0,1	< 0,05	3,1	< 0,2	20,1

* análise realizada em 03/08/2004; (D) amostra duplicata de campo.

Tabela 10. Análise multielementar das amostras de águas naturais, por ICP-MS.

	Concentrações em µg L ⁻¹ (média ± S.D., n = 3)						
	Amostras						
	1	2	3	4	5	6	7
²⁴ Mg	42,9 ± 1,3	133 ± 2	38,5 ± 0,8	8,8 ± 0,6	19,5 ± 0,5	51,8 ± 0,5	603 ± 6
³¹ P	107 ± 5	1,8 ± 0,3	19,3 ± 1,3	10 ± 3	10,6 ± 0,3	216 ± 3	9,7 ± 0,8
⁴⁴ Ca	4974	1290	3495	1782	5729	5232	2490
⁵² Cr	3,6 ± 0,2	6,2 ± 0,2	3,2 ± 0,1	4 ± 0,1	4,4 ± 0,1	5,4 ± 0,1	4,7 ± 0,2
⁵⁵ Mn	3,3 ± 0,3	0,3 ± 0,1	159 ± 2	33,2 ± 0,3	32,0 ± 0,4	229 ± 6	12,0 ± 0,3
⁵⁹ Co	n.d	n.d	5 ± 0,1	n.d	n.d	n.d	15,8 ± 0,1
⁶⁰ Ni	n.d	n.d	15,1 ± 0,3	n.d	n.d	n.d	40,7 ± 0,4
⁶⁵ Cu	0,7 ± 0,1	1,1 ± 0,1	1,5 ± 0,1	2,6 ± 0,1	n.d	1,2 ± 0,1	77 ± 2
⁶⁶ Zn	1,0 ± 0,1	1,4 ± 0,1	7,6 ± 0,2	4,4 ± 0,2	0,3 ± 0,1	2,9 ± 0,1	69,2 ± 0,5
⁷⁵ As	18,6 ± 0,4	2070 ± 12	304 ± 2	6,3 ± 0,1	247 ± 4	91,8 ± 0,5	17,0 ± 0,5
⁷⁷ Se	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	9,3 ± 0,2
⁸⁸ Sr	22,9 ± 0,5	51,7 ± 1,4	16,5 ± 0,6	15,0 ± 0,1	39,6 ± 0,7	48,7 ± 1,0	15,2 ± 0,5
⁹⁵ Mo	0,3 ± 0,1	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	12,3 ± 0,2
¹¹¹ Cd	1,0 ± 0,1	n.d	0,5 ± 0,1	0,9 ± 0,1	0,8 ± 0,1	0,7 ± 0,1	0,6 ± 0,1
¹¹⁶ Cd	0,7 ± 0,1	n.d	0,3 ± 0,1	0,5 ± 0,1	0,4 ± 0,1	0,5 ± 0,1	0,4 ± 0,1
¹²¹ Sb	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	10,4 ± 0,2
¹³⁷ Ba	20,9 ± 0,4	9,4 ± 0,2	5,6 ± 0,1	17,2 ± 0,3	12,0 ± 0,2	11,9 ± 0,2	24,5 ± 0,2
²⁰⁸ Pb	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	64,9 ± 0,5	25,4 ± 0,2

Os resultados analíticos apresentados na Tabela 9 revelam que os procedimentos de coleta das amostras permitiram uma boa uniformidade dos resultados, conforme indicam os resultados da amostra 3 e 3D (duplicata de campo).

De forma geral os ânions apresentam teores menores do que os máximos permitidos pela legislação para águas das classes 1 e 2 (ANVISA 2004 e CONAMA 1986). Os maiores teores de nitrato das amostras 4 e 5 podem refletir a contaminação por esgotos domésticos, devido à ausência de saneamento básico adequado nessas áreas residências.

O cátion mais abundante em todas as amostras é o Ca, e os de Sr e Ba refletem a abundância deste elemento. Os teores de Pb, Zn e Cu podem ser resultado da lixiviação de minerais comuns nos minérios da região, como galena, blenda e calcopirita, respectivamente, podendo ainda representar a presença como impurezas em outros minerais, da classe dos sulfetos e arsenatos. Os maiores valores de elementos calcófilos na amostra 7 refletem possivelmente a presença da usina de beneficiamento mineral a montante do local de coleta.

Os elevados teores de Mg e Cr podem representar o resultado do intemperismo de rochas máficas / ultramáficas comuns na região. Os demais elementos maiores e menores refletem a grande abundância relativa desses elementos na crosta terrestre e conseqüentemente nas águas superficiais.

O monitoramento do sinal de massa 77 sugere que não houve interferência significativa do íon poliatômico $Ar^{40}Cl^{35}$ no sinal obtido para o As por ICP-MS.

3.7 Determinação das espécies de As nas amostras de águas naturais

Os resultados da determinação do As total (média \pm S.D., $n = 3$) nas amostras de águas naturais por HG-AAS em função do tempo são apresentados na Tabela 11, onde também são comparados com os obtidos por ICP-MS. A Tabela 12 trás os resultados da determinação de As(III) (média \pm S.D., $n = 3$) por HG-AAS, e ilustra também a variação dos teores obtidos de As(III) pelo tipo de preservação usado e também em função do intervalo de tempo entre as análises.

Os resultados de As total por HG-AAS nas amostras de águas naturais apresentam boa concordância com os resultados obtidos por ICP-MS para este elemento.

Os valores mais elevados obtidos para a amostra 2 por ICP-MS, podem ter sido devido a efeito matrix. As análises das amostras duplicatas de campo por HG-AAS e ICP-MS são próximos entre si, indicando uma boa uniformidade dos resultados para ambas as técnicas.

Na amostra 8 o As não foi detectado, portanto, esta amostra pode ser considerada como um branco de campo, sugerindo que não houve contaminação durante os procedimentos de coleta, manuseio, preservação e analíticos das amostras.

Tabela 11. Concentrações de As total por HG-AAS e ICP-MS nas amostras de águas naturais.

Amostras	Concentrações em $\mu\text{g L}^{-1}$ (média \pm S.D., $n = 3$)*		
	06/05/2004 HG-AAS	05/08/2004 ICP-MS	16/09/2004 HG-AAS
1 - Rio do Carmo	23,0 \pm 0,5	18,6 \pm 0,4	18,5 \pm 0,2
2 - Mina de Passagem	1900 \pm 23	2070 \pm 12	1848 \pm 11
2D - Duplicata campo	1938 \pm 25	2068 \pm 7	1903 \pm 20
3 - Mina Chico-Rei	309 \pm 3	304 \pm 2	287 \pm 3
3D - Duplicata campo	311 \pm 4	336 \pm 8	291 \pm 6
4 - Bairro Piedade	8,0 \pm 0,2	6,3 \pm 0,1	7,0 \pm 0,4
5 - Fonte Padre Faria	270 \pm 3	247 \pm 4	254 \pm 7
6 - Rib. do Cardoso	109,0 \pm 2,0	91,8 \pm 0,5	87,0 \pm 1,0
7 - Rib. do Queiroz	25,8 \pm 0,4	17,0 \pm 0,5	19,2 \pm 0,1
8 - Hotel Mariana	n.d.	n.a.	n.d.

* Limite de detecção (critério 3σ) para As total por HG-AAS, foi de $1,2 \mu\text{g L}^{-1}$.

Tabela 12. Concentrações de As(III) nas amostras de águas naturais, por HG-AAS.

Amostras	Concentrações em $\mu\text{g L}^{-1}$ (média \pm S.D., $n = 3$)*			
	03/05/2004		17/09/2004	
	(1)	(2)	(1)	(2)
1 - Rio do Carmo	3,3 \pm 0,2	3,6 \pm 0,2	1,9 \pm 0,1	< L.D.
2 - Mina de Passagem	42,4 \pm 0,9	44,5 \pm 1,3	39,1 \pm 0,3	44,9 \pm 0,6
2D - Duplicata campo	42,7 \pm 0,6	45,2 \pm 0,8	39,9 \pm 0,4	46,0 \pm 0,3
3 - Mina Chico-Rei	16,5 \pm 0,2	16,9 \pm 0,2	10,2 \pm 0,1	15,8 \pm 0,2
3D - Duplicata campo	16,7 \pm 0,3	17,3 \pm 0,4	10,0 \pm 0,2	16,5 \pm 0,1
4 - Bairro Piedade	1,8 \pm 0,1	< L.D.	< L.D.	< L.D.
5 - Fonte Padre Faria	7,4 \pm 0,1	7,3 \pm 0,2	6,7 \pm 0,2	7,0 \pm 0,2
6 - Rib. do Cardoso	41,0 \pm 0,4	40,5 \pm 0,5	3,8 \pm 0,1	40,0 \pm 0,3
7 - Rib. do Queiroz	4,0 \pm 0,2	3,5 \pm 0,1	< L.D.	< L.D.
8 - Hotel Mariana	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

* Limite de detecção (critério 3σ) para As(III) por HG-AAS, foi de $1,5 \mu\text{g L}^{-1}$; (1) Sem adição de preservante; (2) HNO_3 0,05 mol L^{-1} .

Os resultados das análises de As(III) apontam que as amostras não preservadas devem ser analisadas rapidamente após a coleta. Foi verificado que após 133 dias houve uma redução dos resultados de 48%, em média. Isto provavelmente devido à oxidação do elemento para As(V). Já, as amostras preservadas com HNO₃ apresentaram uma variação na concentração de As(III) de muito pequena a nula, mesmo após o mesmo intervalo de tempo de espera, demonstrando que a acidificação adotada preservou a distribuição das espécies nas amostras de águas naturais. Os dados indicam ainda que para a realização de análises imediatas após a coleta, o processo de preservação ácida não alterou as quantidades das espécies de As inorgânico presentes.

A Figura 10 ilustra a variação da concentração de As total por HG-AAS nas amostras preservadas, determinado na semana da coleta e 133 dias após.

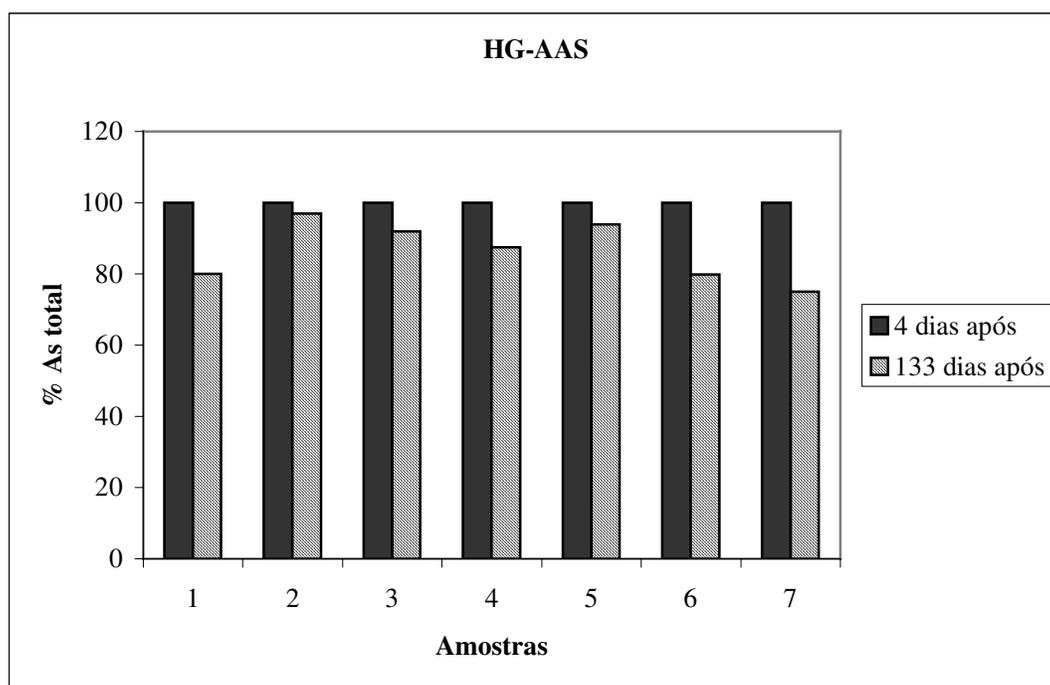


Figura 10. Variação da concentração de As total por HG-AAS nas amostras preservadas com HNO₃ 0,05 mol L⁻¹.

É possível verificar que os resultados das análises das amostras preservadas a HNO₃ 0,05 mol L⁻¹ e estocadas sob proteção da luz apresentaram uma diminuição de 14% na concentração de As total durante o intervalo de tempo considerado. Apesar desta aparente diminuição nas concentrações de As total, essas perdas não foram proporcionais entre as amostras.

Portanto, essas diferenças nos resultados podem ser consideradas mínimas quando incerteza analítica e acuracidade são adicionadas. Por exemplo, amostras mais concentradas como a 2 deveriam ter perdido muito mais As ($\sim 50 \mu\text{g L}^{-1}$) se comparadas com amostras menos concentradas como a 1 ($\sim 4 \mu\text{g L}^{-1}$) se essas perdas fossem reais.

A razão As(III)/As(V) nas amostras de águas naturais, obtida por HG-AAS, em função do Eh é apresentado na Figura 11.

É possível verificar uma diminuição no valor da razão As(III)/As(V) com o aumento do Eh. As únicas exceções são as amostras 7 e 2, com Eh 452 e 478, respectivamente. A amostra 7 apresentou uma elevada concentração relativa de As(III), sendo que a condutividade elétrica nesta amostra foi aproximadamente 10 vezes superior as demais. A amostra 2 apresentou uma baixa concentração relativa de As(III) e pH 8, o mais elevado entre as amostras coletadas.

Apesar do Eh ser apenas uma das variáveis que controlam a distribuição das espécies de As em ambientes aquáticos, o aumento da razão As(III)/As(V) observado em função da diminuição do Eh, é coerente com o que é sugerido por diagramas Eh/pH como o apresentado na Figura 1.

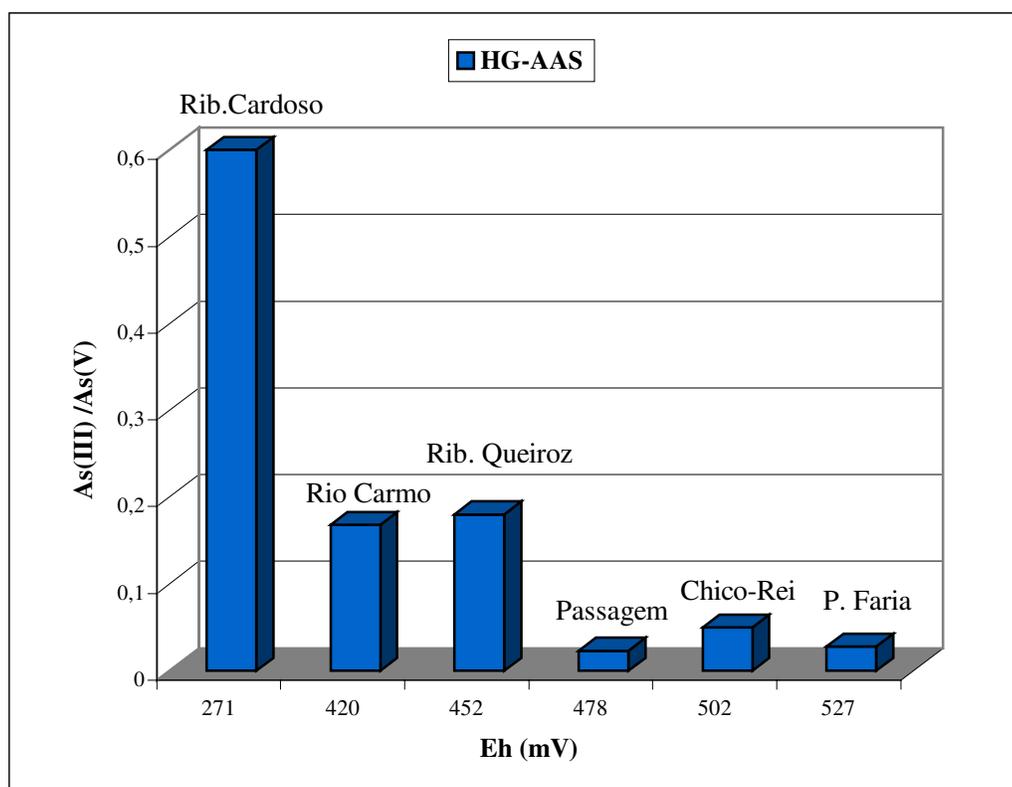


Figura 11. Razão As(III)/As(V) nas amostras de águas naturais por HG-AAS, em função do Eh.

Os espectros obtidos por IC-ICPMS para as amostras de águas naturais são apresentados nas Figuras 12 a 17. Devido a problemas ocorridos com o equipamento durante análise de especiação de As por IC-ICPMS, não foi possível obter resultados para a amostra 7 e soluções de referência para calibração.

A quantificação, dessa forma, dos resultados obtidos para as amostras 1 a 6 não foi realizada e somente a razão As(III)/As(V), utilizando a altura dos picos, foi calculada para as amostras onde ambas espécies foram identificadas.

A adoção da altura dos picos em detrimento do cálculo da área nos espectros de IC-ICPMS, deveu-se ao fato das formas de As quimicamente lábeis (ativas), como é o caso do As(III) não serem sempre eluidas quantitativamente pelas colunas, gerando as vezes picos largos (Suzuki 2004), como observado no pico do As(III) no espectro da amostra 6, ilustrado na Figura 17.

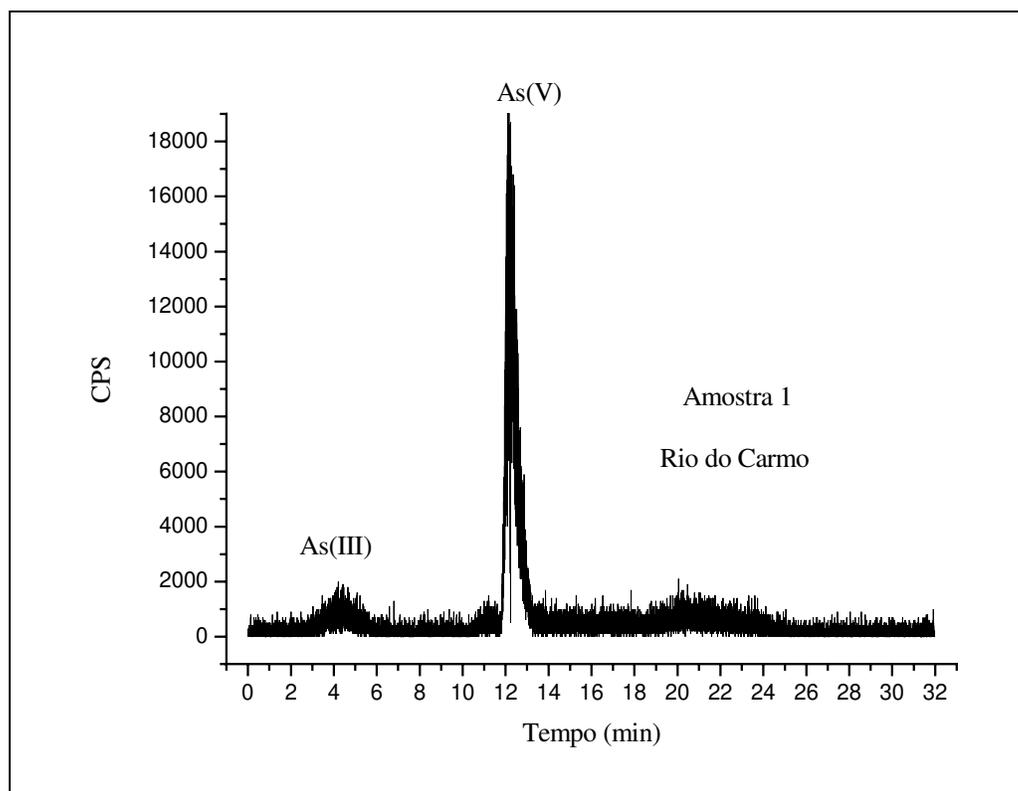


Figura 12. Espectro da amostra 1 por IC-ICPMS.

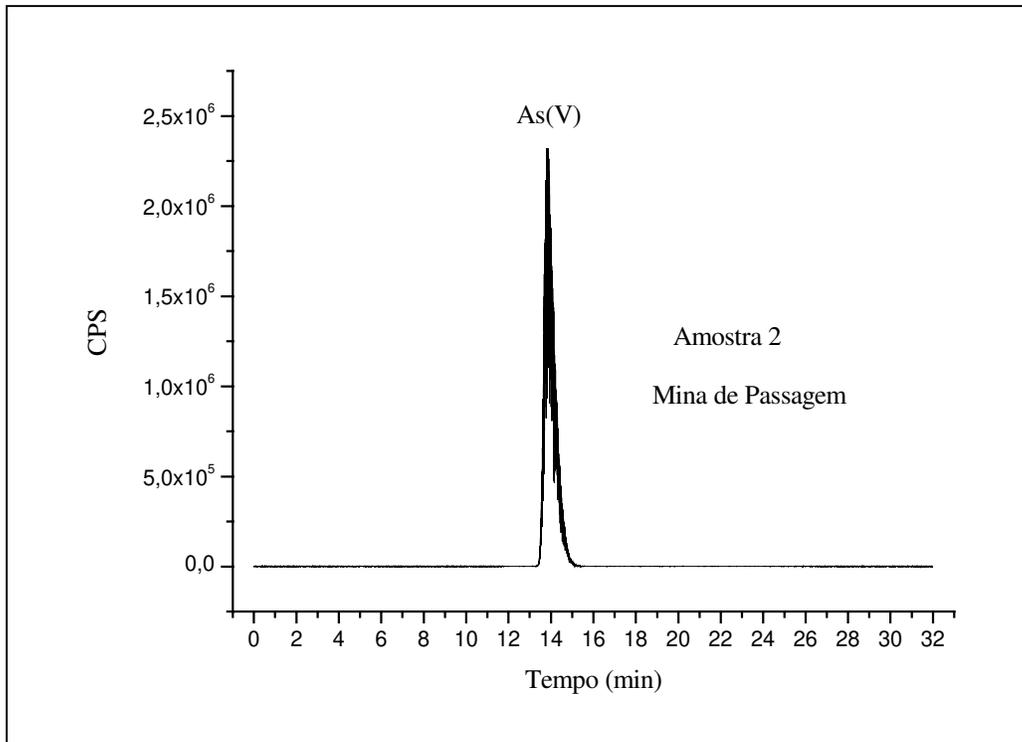


Figura 13. Espectro da amostra 2 por IC-ICPMS.

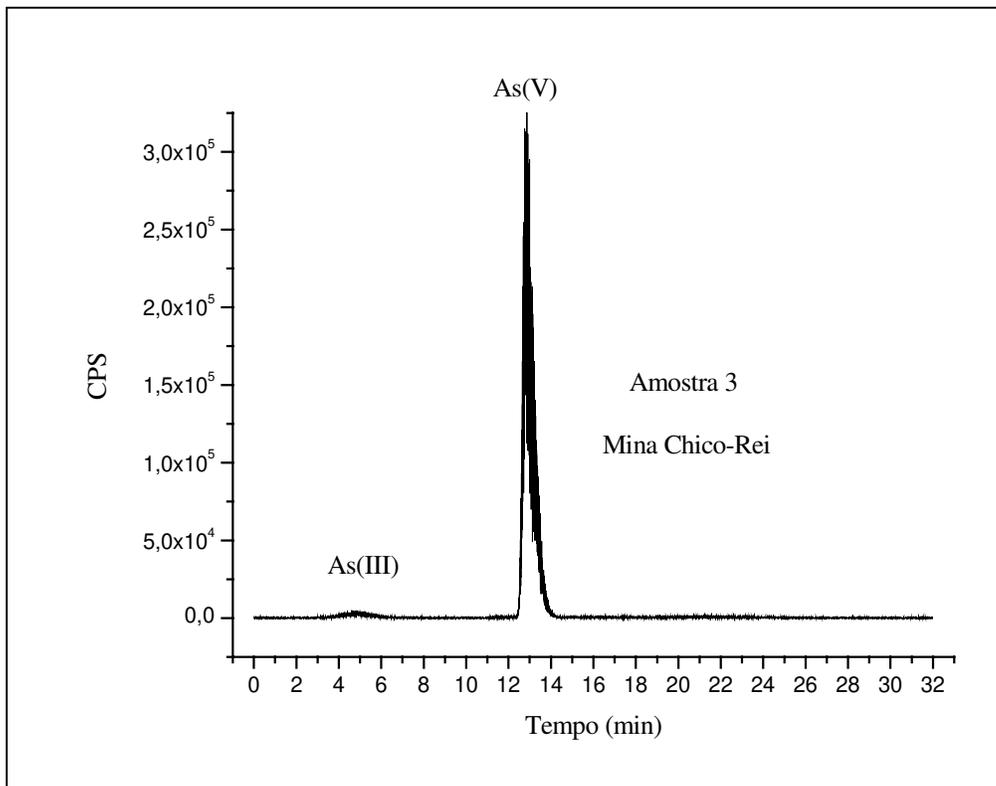


Figura 14. Espectro da amostra 3 por IC-ICPMS.

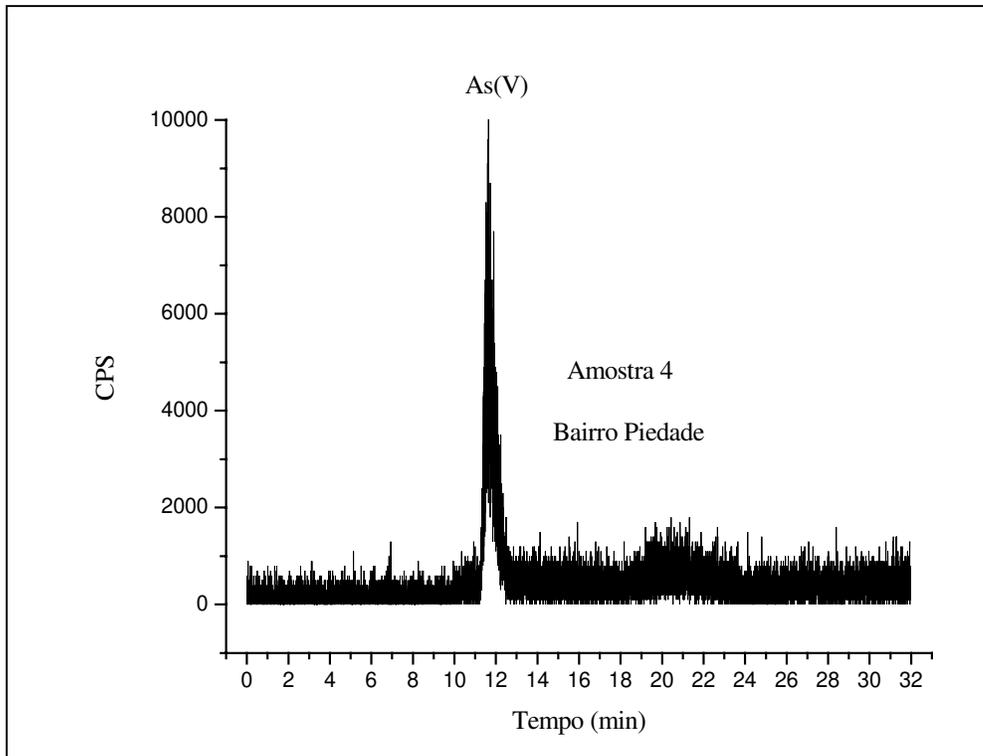


Figura15. Espectro da amostra 4 por IC-ICPMS.

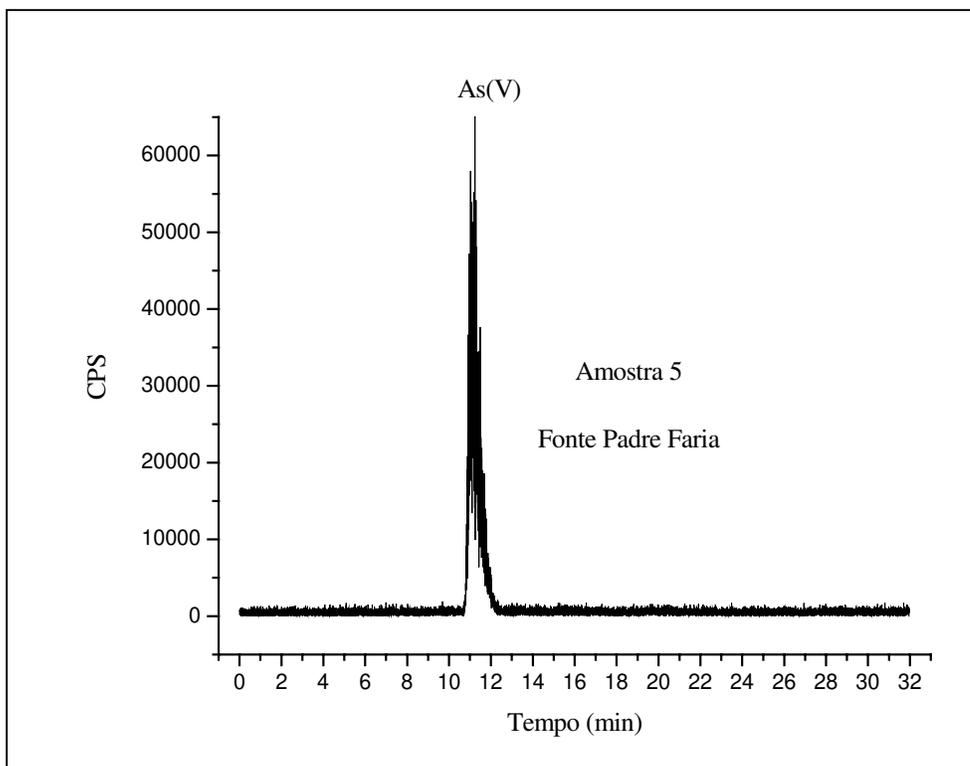


Figura 16. Espectro da amostra 5 por IC-ICPMS.

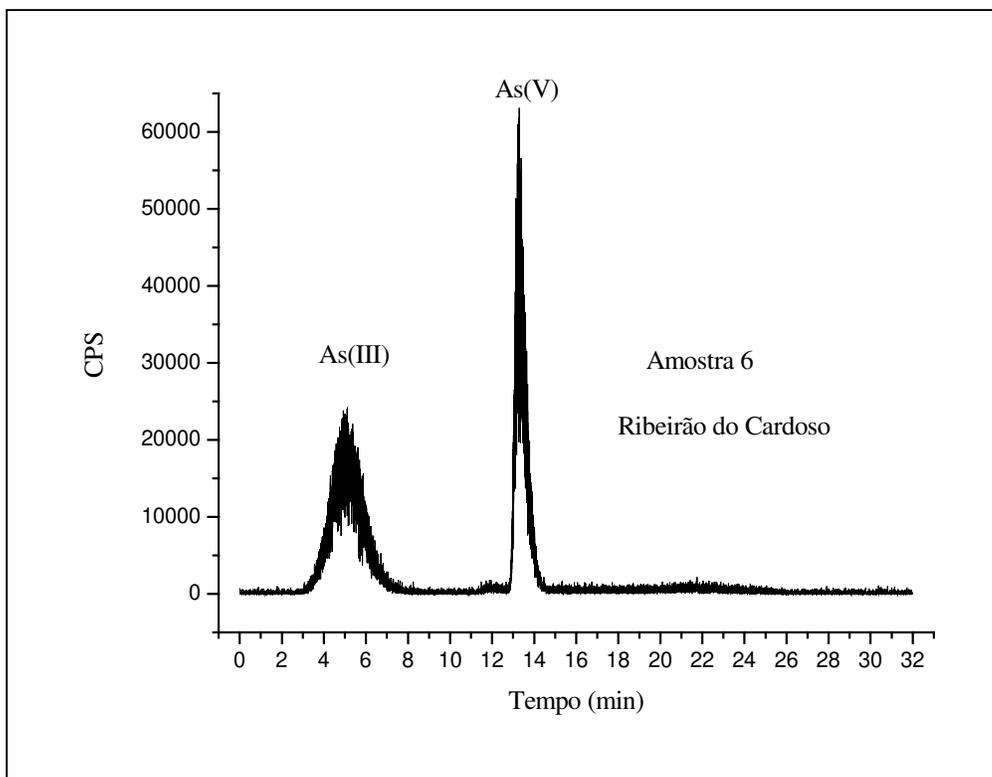


Figura 17. Espectro da amostra 6 por IC-ICPMS.

Para todas as amostras de águas naturais analisadas foram obtidos picos para As(V). O As(III) só foi detectado nas amostras 1, 3 e 6, sendo que as razões As(III)/As(V) nessas amostras foram de 0,06; 0,012 e 0,43, respectivamente. As razões por HG-AAS para as respectivas amostras foram de 0,16; 0,05 e 0,6. A comparação entre as razões As(III)/As(V) obtidas por HG-AAS e IC-ICP-MS estão representadas graficamente na Figura 18.

Os diferentes procedimentos de preservação das amostras adotados para essas técnicas e também o tempo decorrido entre as análises, tornam difícil uma comparação entre estes resultados. Porém, foi observado que as razões As(III)/As(V) nas amostras analisadas por HG-AAS foram sistematicamente superiores às obtidas por IC-ICPMS. Isto pode ser consequência da oxidação do As(III) a As(V) nas amostras analisadas por IC-ICPMS 3 meses após a coleta e/ou pela restrição da técnica IC-ICPMS não permitir a acidificação das amostras. Contudo, as diferenças percentuais entre os resultados das razões As(III)/As(V) obtidas pelas duas técnicas foram razoavelmente constantes, ao redor de 40% inferiores por IC-ICPMS, e independente da concentração total de As. Isto é contrário ao esperado, no caso da preservação ser a única causa

da discrepância. Portanto, conclui-se que a diferença nos resultados pode ter sido ocasionada pelas tendências introduzidas por cada técnica, além da preservação das amostras.

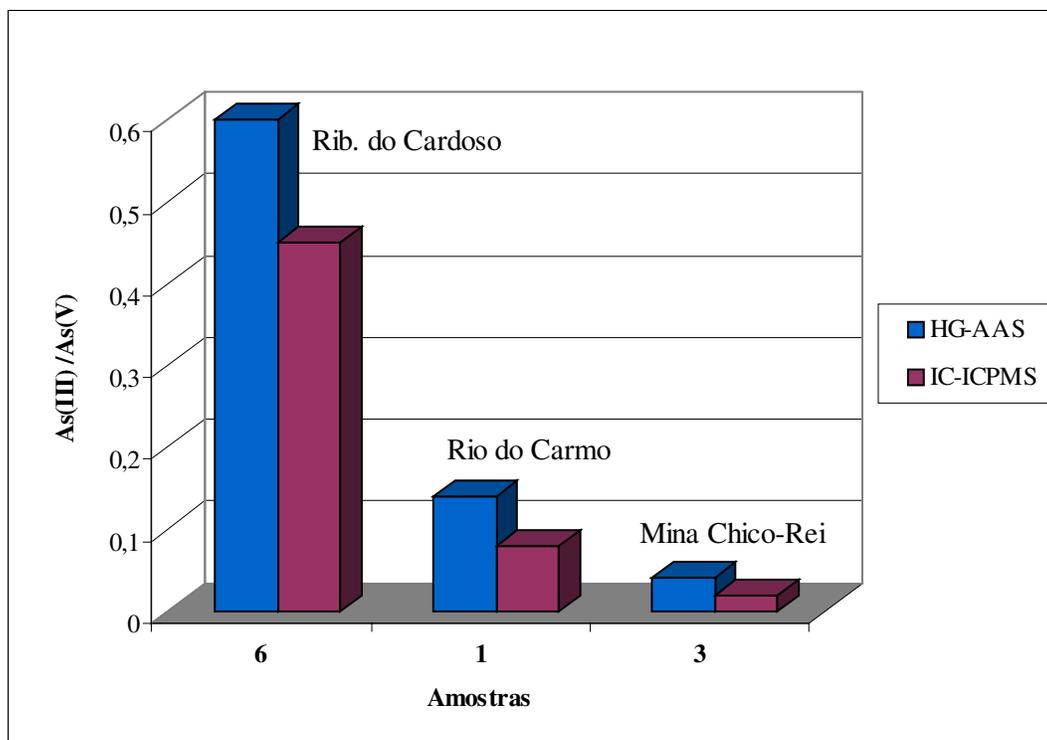


Figura 18. Comparação entre as razões As(III)/As(V) obtidas por HG-AAS e IC-ICP-MS.

Todavia, as concentrações totais do elemento foram bastante concordantes por HG-AAS e ICP-MS, tendo variado apenas a distribuição das espécies. É importante destacar, aqui, que não foram observadas variações na distribuição das espécies de As inorgânico nas amostras acidificadas, quando da análise por HG-AAS, no intervalo de tempo considerado (4 meses). Assim, pode-se apontar que as análises para determinação da concentração total do elemento por HG-AAS e ICP-MS e especiação do As inorgânico por HG-AAS podem ser realizadas até 4 meses após a coleta desde que adequadamente preservadas. Já, por IC-ICPMS as análises devem ser feitas no menor prazo após a coleta, devido a impossibilidade de acidificação das amostras.

4. CONCLUSÕES

Os procedimentos experimentais adotados neste trabalho demonstram que na determinação das espécies de As por HG-AAS, para uma mesma concentração ácida, sem agente pré-redutor, ocorre uma diferença na capacidade de formação de arsina, que impede a quantificação das espécies. Portanto, é imprescindível o uso de um agente pré-redutor para uma acurada determinação da concentração total de As.

O uso da L-cisteína como agente pré-redutor exige uma baixa concentração ácida, da ordem de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de HNO_3 ou HCl . Todavia, para cada ácido e configuração de equipamento é necessário definir a concentração ácida ideal.

A concentração do agente redutor NaBH_4 para geração de hidretos deve sempre ser otimizada em função do instrumental disponível e, também, em função da espécie que se deseja determinar. No caso, uma alternativa para determinação seletiva de As(III) pode ser a utilização de uma baixa concentração de NaBH_4 .

No estudo de amostras naturais, sem a adição de preservantes, as mesmas devem ser refrigeradas e protegidas da luz e a análise da especiação de As ser realizada no menor espaço de tempo possível, devido à alteração na distribuição das espécies de As.

Os procedimentos de preservação com a acidificação com HNO_3 a $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, em amostras refrigeradas e protegidas da luz, se mostraram eficientes na preservação das espécies inorgânicas de As em águas por um período de, no mínimo, até 4 meses. Porém, quando preservadas pela adição de EDTA a $0,0125 \text{ mol L}^{-1}$, observou-se ligeira variação na distribuição das espécies num período de 3 meses. No caso do uso do EDTA é recomendável que a análise seja feita num curto período de tempo após a coleta.

Os resultados obtidos na determinação do As total em amostras de águas naturais e material de referência certificado por HG-AAS apresentaram boa concordância com os resultados obtidos por ICP-MS. Além disso, apresentaram satisfatórios limites de detecção, exatidão e precisão, se constituindo numa opção rápida e econômica para determinação do As total em águas.

O As foi detectado em 7 das 8 amostras de águas naturais da região estudada, sendo que os teores mais elevados foram encontrados nas amostras coletadas nas minas de Passagem de

Mariana e Chico-Rei. Já, o Ribeirão do Cardoso apresentou aproximadamente o dobro da concentração de As ($\sim 100 \mu\text{g L}^{-1}$) permitido em águas de Classe 2, $50 \mu\text{g L}^{-1}$, (CONAMA 1986), além da maior razão As(III)/As(V) entre as amostras analisadas. A fonte localizada no bairro Padre Faria em Ouro Preto, apresentou cerca de 25 vezes o teor de As recomendado para água potável ($10 \mu\text{g L}^{-1}$), portanto, inadequada para o consumo humano (ANVISA 2004).

Os resultados indicam que as quantidades de As presentes nas águas da região são fortemente condicionadas pelas atividades de lavra e beneficiamento mineral, e que a distribuição das espécies de As é controlada basicamente pelo Eh das águas.

A determinação seletiva de As(III) por HG-AAS se apresenta como uma alternativa simples e rápida para especiação do As inorgânico em águas, sendo que o As(V) é obtido pela diferença entre as concentrações de As total e de As(III).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Anderson R. K.; Thompson M.; Culbard E. 1986. Selective Reduction of Arsenic Species by Continuous Hydride Generation. Part 1 - Reaction Media. *Analyst*, **111**: 1143-1152.
- Anderson R. K.; Thompson M.; Culbard E. 1986. Selective Reduction of Arsenic Species by Continuous Hydride Generation. Part 2 - Validation of Methods for Application to Natural Waters. *Analyst*, **111**: 1153-1158.
- ANVISA. 2004. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Portaria número 518, de 25 de março de 2004. Controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Ministério da Saúde, Brasília. 15p.
- Baird C. 2002. *Química Ambiental*. (Tradução Recio A. L. & Carrera L. C. M.) Porto Alegre, Bookman. 622p.
- Barra C. M.; Santelle R.E; Abrão F. J.; de la Guardia 2000. Especificação de arsênio - uma revisão. *Química nova*, **23**(1): 58-70.
- B'Hymer C. & Caruso J. A. 2004. Arsenic and its speciation analysis using high-performance liquid chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. chrom. A*, **1045**: 1-13.
- Borba R. P.; Figueiredo, B. R.; Matchullat, J. 2003. Geochemical distribution of arsenic in waters, sediments and weathered gold mineralized rocks from Iron Quadrangle, Brazil. *Environ. Geol.*, **44**: 39-52.
- Borba R. P. 2002. Arsênio em ambiente superficial: processos geoquímicos naturais e antropogênicos em uma área de mineração aurífera. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências - UNICAMP. 113p.
- Borba R. P.; Figueiredo, B. R.; Rawllins, B. G.; Matchullat, J. 2000. Arsenic in water and sediment in the Iron Quadrangle, Minas Gerais state, Brazil. *Rev. Bras. Geociências*, **30** (3): 554-557.
- Burguera M. & Burguera J. L. 1997. Analytical methodology for speciation of arsenic in environmental and biological samples. *Talanta*, **44**: 1581-1604.

- Campos M. L. A. M.; Bendo A.; Viel F.C. 2002. Métodos de baixo custo para purificação de reagentes e controle da contaminação para a determinação de metais traços em águas naturais. *Química nova*, **25**: 808-813.
- Carrero P.; Malavé A.; Burguera J. L.; Burguera M.; Rondón C. 2001. Determination of various arsenic species by flow injection hydride generation atomic absorption spectrometry: investigation of the effects of the acid concentration of different reaction media on the generation of arsines. *Anal. Chim. Acta*, **438**: 195-204.
- Chakraborti D.; Rahman M. M.; Paul K.; Chowdhury U. K.; Sengupta M. K.; Lodh D.; Chanda C. R.; Saha K. C.; Mukherjee S. C. 2002. Arsenic calamity in the indian subcontinent, what lessons have been learned? *Talanta*, **58**: 3-22.
- Chen H.; Brindle I. D.; Le X. 1992. Prereduction of Arsenic (V) to Arsenic (III), Enhancement of the Signal, and Reduction of Interferences by L-cysteine in the Determination of Arsenic by Hydride Generation. *Anal. Chem.*, **64**: 667-672 .
- CONAMA. 1986. Resolução CONAMA nº 20, de junho de 1986 – Resolução do CONAMA – 1984/86, Brasília: SEMA, 92p.
- Csuros M. 1997. *Environmental sampling and analysis: Lab Manual*. Boca Raton, Lewis Publishers. 373p.
- Daus B.; Mattusch J.; Wennrich R.; Weiss H. 2002. Investigation on stability and preservation of arsenic species in iron rich water samples. *Talanta*, **58**: 57-65.
- Daus B.; Mattusch J.; Wennrich R.; Weiss H. 2000. Kinetics of the arsenite oxidation in seepage water from a tin mill tailings pond. *Talanta*, **51**: 1087-1095.
- DIONEX 2002. IonPac AS7 manual: Document No. 031299. Revision 05. 25p.
- Figueiredo B. R. 2000. *Minérios e Ambiente*. Campinas - SP, Editora da Unicamp. 401p.
- Gong Z.; Lu X.; Ma M.; Watt C.; Le X. C. 2002. Arsenic speciation analysis. *Talanta*, **58**: 77-96.
- Havezov I. 1996. Atomic absorption spectrometry (AAS) - versatile and selective detector for trace element speciation. *Frenesius J. Anal. Chem.*: **355**: 452-456.
- Haswell S. J.; O'neill P.; Bancroft K. C. C. 1985. Arsenic speciation in soil-pore waters from mineralized and unmineralized areas of south-west England. *Talanta*, **32**: 69-72.
- Holak W. 1969. Gas-sampling technique for arsenic determination by atomic adsorption spectrometry. *Anal. Chem.*, **41**: 1712-1713.

- Le X.; Cullen W. R.; Reimer K. J. 1994. Effect of cysteine on the speciation of arsenic by using hydride generation atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, **285**: 277-285.
- Lopez A.; Torralba R.; Palacios M. A.; Camara C. 1992. Generation of AsH₃ from As(V) in the absence of KI as prereducing agent: speciation of inorganic arsenic. *Talanta*, **39**: 1343-1348.
- Mandal B. K. & Suzuki K. T. 2002. Arsenic round the world: a review. *Talanta*, **58**: 201-235.
- Matschullat J. 2000. Arsenic in the geosphere – a review. *The Science of the Total Environment*, **249**: 297-312.
- McCleskey R. B.; Nordstrom D. K.; Maest A. S. 2004. Preservation of water samples for arsenic (III/V) determinations: an evaluation of the literature and new analytical results. *Applied Geochem.*, **19**: 995-1009.
- Narsito & Agterdenbos J. 1987. A study of arsenic (III) and arsenic (V) reduction and of arsine decomposition in hydride generation atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, **197**: 315-321.
- NRC (National Research Council). 1999. *Arsenic in drinking water*. Washington, DC. National Academic Press, 310p.
- Onishi H. 1969. Arsenic, in: Wedepohl K. H. (Ed), *Handbook of geochemistry*, Springer-Verlag, New York, Vol II-2, Chapter 33.
- Pimentel H. S.; Lena J. C.; Nalini Jr H. A. 2003. Studies of water quality in the Ouro Preto region, Minas Gerais, Brazil: the release of arsenic to the hydrological system. *Environ. Geol.*, **43**: 725-730.
- Quináia S. P. & Rollemberg M. C. 1997. Selective Reduction of Arsenic Species by Hydride Generation - Atomic Absorption Spectrometry. Part 1 - Reduction Media. *J. Braz. Chem. Soc.*, **8**: 349-356.
- Quináia S. P. & Rollemberg M. C. 2001. 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**: 37-41.
- Shraim A.; Chiswell B.; Olszowy H. 1999. Speciation of arsenic by hydride generation - atomic absorption spectrometry (HG-AAS) in hydrochloric acid reaction medium. *Talanta*, **50**: 1109-1127.

- Sigrist, M. E.; Beldoménico H. R. 2004. Determination of inorganic arsenic species by flow injection hydride generation atomic absorption spectrometry with variable sodium tetrahydroborate concentrations. *Spectrochim. Acta part B*, **59**: 1041-1045.
- Skoog D. A.; Holler F. J.; Nieman T. A. 2002. *Princípios de Análise Instrumental*. 5^a ed. (Tradução Ignez Caracelli) Porto Alegre, Bookman. 836p.
- Smedley P. L. & Kinniburgh. 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochem.*, **17**: 517-568.
- Smith K. S. & Huyck H. L. O. 2001. An overview of the abundance, relative mobility, bioavailability, and human toxicity of metals, Chapter 2 in: The environmental geochemistry of mineral deposits, part A: Processes, Techniques and health issues. Volume 6 A. Society of economic geologists, Inc. 29-70.
- Suzuki K. T. 2004. Metabolomics of arsenic based on speciation studies. *Anal. Chim. Acta*, (in press).
- Vink B.W. 1996. Stability relations of antimony and arsenic compounds in the light of revised and extended Eh-Ph diagrams. *Chem. Geol.*, **130**: 21-30.
- Welz B. & Marienne S. 1986. Mechanisms of Transition Metal Interferences in Hydride Generation Atomic-absorption Spectrometry. Part 4 – Influence of Acid and Tetrahydroborate Concentrations on Interferences in Arsenic and Selenium Determinations. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **1**: 23-27.
- Welz B. & Melcher M. 1984(b). Mechanisms of Transition Metal Interferences in Hydride Generation Atomic-absorption Spectrometry. Part 3 – Releasing Effect of Iron (III) on Nickel Interference on Arsenic and Selenium. *Analyst*, **109**: 577-579.
- Welz B. & Melcher M. 1984(a). Mechanisms of Transition Metal Interferences in Hydride Generation Atomic-absorption Spectrometry. Part 2 - Influence of the Valency State of Arsenic on the Degree of Signal Depression Caused by Copper, Iron and Nickel. *Analyst*, **109**: 573-575.
- Welz B. & Melcher M. 1983. Investigations on Atomization Mechanisms of Volatile Hydride-forming Elements in a Heated Quartz Cell. *Analyst*, **108**: 213-224.
- World Health Organization (WHO) 2001. Arsenic compounds, Environmental Health Criteria 224, 2^a ed., Geneva.

Yan X.; Ni Z. 1994. Vapour generation atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, **291**: 89-105.

Yano Y.; Miyama T.; Ito A.; Yasuda T. 2000. Convenient Measurements and Speciation of Arsenic in Water by Use of Simple Pretreatments for Atomic Absorption Spectrometry in Combination with Hydride Generation. *Anal. Sciences*, **16**: 939-943.