

ESTUDO DA ESPECIAÇÃO DE ARSÊNIO INORGÂNICO E DETERMINAÇÃO DE ARSÊNIO TOTAL NO MONITORAMENTO AMBIENTAL DA QUALIDADE DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

Ricardo Perobelli Borba e Aline Renée Coscione*

Centro de Solos e Recursos Ambientais, Instituto Agronômico de Campinas, CP 82, 13001-970 Campinas - SP, Brasil

Bernardino Ribeiro Figueiredo e Fábio Zambello

Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, CP 6154, 13084-971 Campinas - SP, Brasil

Recebido em 18/6/08; aceito em 24/10/08; publicado na web 12/2/09

DETERMINATION OF TOTAL As AND INORGANIC ARSENIC SPECIES FOR THE ENVIRONMENTAL QUALITY MONITORING OF GROUNDWATERS. This work reports an alternative, fast and robust method, for the determination of total As, As(III) and As(V) by HG-AAS without the use of prereductants. The method is based on the different rates of arsine formation of the inorganic As species and the effect of As(III) in the signal obtained for total As. Groundwater and mineral spiked waters were used to sample preservation evaluation. The method was validated by the determination of As in SRM 1640 and used in the determination of total As and its inorganic species in groundwater samples collected from mines in the Iron Quadrangle - MG.

Keywords: arsenic; groundwater; sample preservation.

INTRODUÇÃO

Em águas naturais o arsênio pode ser encontrado na forma de compostos inorgânicos e orgânicos. Os compostos de As orgânico são mais comuns em lagos e em locais poluídos por herbicidas arseníferos ou com elevada atividade biológica.¹ Suas espécies orgânicas mais comuns são os compostos metilados ácido monometilarsênico (MMA) e ácido dimetilarsênico (DMA).^{1,2} Na presença de microorganismos pode ocorrer a biometilação dos oxianions levando à formação dos compostos organo-metálicos, como ácidos metilarsênico ($H_2AsO_3CH_3$) e dimetilarsênico [$(CH_3)_2AsO_2H$], o que ocorre com frequência em lagos.

Nos rios e nas águas subterrâneas predominam as formas inorgânicas de arsênio, sendo que as espécies presentes na água são determinadas pelas condições de pH e de oxido-redução do meio, que pode ser descrita pelo Eh. Em condições semelhantes às das águas subterrâneas e superficiais, nas quais encontra-se $Eh > 100$ mV e pH entre 5-8, ocorre o predomínio de As(III) que passa a As(V) à medida que o meio se torna mais oxidante,³ enquanto em águas superficiais é mais comum o As(V).¹ Em águas subterrâneas, o As(III) pode atingir concentrações superiores às concentrações de As(V), como ocorre nas águas subterrâneas de Bengala Ocidental, na Índia, que são consumidas por cerca de 30 milhões de pessoas, e em Taiwan, onde águas contaminadas também são utilizadas para consumo humano.^{4,5}

A ingestão de água com elevados teores de arsênio tem sido apontada como a principal causa de contaminação humana. A toxicidade das espécies químicas relevantes decresce na seguinte ordem: compostos de As(III) inorgânico > compostos de As(V) inorgânico > compostos de As(III) orgânico > compostos de As(V) orgânico. Para as formas inorgânicas, o As(III) é 60 vezes mais tóxico que o As(V) e estas, por sua vez, são 100 vezes mais tóxicas que as espécies orgânicas de As.^{6,7} Em virtude do exposto, o estudo da especiação das formas de As presentes em águas torna-se um fator importante tanto do ponto de vista da saúde humana quanto da contaminação ambiental.⁸

Apesar dos diversos métodos propostos, a determinação de As_{Total} por espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos (HG-AAS) tem sido largamente utilizada em função do baixo custo das análises e da sensibilidade adequada à determinação em amostras ambientais.⁹ Este método envolve a determinação da concentração de As_{Total} através da pré-redução das espécies de As(V) para As(III), geralmente com iodeto de potássio. Como o processo de formação da arsina possui cinética diferenciada para as espécies As(III) e As(V) é possível realizar a determinação seletiva da primeira espécie selecionando as condições adequadas. Além disso, quando há concentrações consideráveis de arsênio inorgânico na amostra ou quando estas são de interesse, a pré-redução pode ser realizada usando compostos que contenham o grupo tiol, como a L-cisteína e o tioglicerol, permitindo a obtenção de um único sinal para todas as espécies de arsênio em solução nas mesmas condições de acidez.^{10,11} Outra técnica baseia-se na formação seletiva de arsina pelas diferentes espécies de As através da variação do pH e das concentrações do pré-redutor (L-cisteína) e do redutor ($NaBH_4$) envolvidos na reação de formação de arsina, sem a necessidade de pré-concentração e separação das espécies por cromatografia (HPLC) ou por trapeamento criogênico.¹² Nesta situação, as concentrações das quatro espécies mais comuns de As (As(III), As(V), MMA, DMA) de uma amostra são determinadas através de quatro determinações na amostra.

Este trabalho descreve um método quantitativo, simples e rápido, para o estudo da especiação de As(III) e de determinação do As_{Total} por HG-AAS para monitoramento em águas subterrâneas, bem como o procedimento mais indicado para preservação das amostras de água. O As(V) pode ser obtido por diferença. O método proposto foi aplicado em amostras de água subterrânea que foram coletadas no interior das minas do Chico Rei e Passagem, situadas em Ouro Preto e Passagem de Mariana respectivamente, no Quadrilátero Ferrífero - MG.

PARTE EXPERIMENTAL

Equipamentos

As determinações foram realizadas utilizando um espectrômetro de absorção atômica Varian AA 1475, equipado com gerador de

*e-mail: aline@iac.sp.gov.br

hidretos Varian VGA 77 (HG-AAS). No gerador de hidretos foram sempre utilizadas as vazões indicadas pelo fabricante: 1 mL min⁻¹ para o HCl, 1 mL min⁻¹ para a solução redutora NaBH₄ e 9 mL min⁻¹ para a amostra.

Os experimentos com amostras de água fortificadas com arsênio foram preparados em duplicata; cada replicata foi analisada no mínimo três vezes. Para as amostras de água subterrânea coletou-se apenas uma alíquota de cada uma, realizando-se seis determinações em cada amostra.

Os cátions presentes nas amostras de água subterrânea foram determinados por ICP OES em um equipamento Perkin Elmer modelo 3000 DV. Os ânions cloreto, fluoreto, nitrito, nitrato sulfato e fosfato foram determinados por cromatografia de íons num equipamento Dionex, modelo ICS-2500, usando uma coluna AS18 com sistema gerador de reagentes (reagent Free IC- EG 50 Eluent Generator, para solução de KOH 24 mmol L⁻¹), com supressão. Foram medidos *in situ* o pH, Eh, a condutividade e a temperatura das amostras usando um equipamento Water Quality Checker, marca Horiba, modelo U10. A determinação da alcalinidade do bicarbonato foi feita por titulação, usando ácido sulfúrico (0,16 mol L⁻¹) e indicador verde de bromocresol.¹³

Reagentes e soluções

Todas as soluções foram preparadas utilizando-se reagentes de grau pró-análise e água deionizada.

A solução de As(III), de concentração 100 mg L⁻¹, foi preparada dissolvendo-se 0,06605 g de As₂O₃ em 20 mL de solução a 20% (m/v) de NaOH e neutralizada com 40 mL de solução a 10% de HCl e diluída até 500 mL. No preparo da solução de As(V), de concentração 100 mg L⁻¹, foram dissolvidos 0,2082 g de Na₂HAsO₄·7H₂O em 500 mL de água. Para o estudo do método de preservação das amostras de água, as soluções foram preparadas uma única vez no início do experimento. Nos experimentos de determinação de As em água as soluções e as diluições necessárias para a realização dos ensaios de recuperação foram feitas nos dias dos experimentos.

As soluções da curva de calibração para o HG-AAS foram preparadas no dia da realização das determinações a partir da diluição da solução de uma solução 1000 mg L⁻¹ de As⁺⁵ (As₂O₃ em H₂O) obtida por diluição do padrão Merck-Tritisol® e a partir de uma solução de concentração 100 mg L⁻¹ de As(III), como descrito anteriormente. A solução redutora de boro-hidreto de sódio a 0,6% (m/v) foi preparada momentos antes de sua utilização, em solução de hidróxido de sódio a 0,5% (m/v).

Ensaio de recuperação das espécies de As inorgânico

Os ensaios de recuperação das espécies de arsênio inorgânico foram realizados com quatro diferentes amostras fortificadas com arsênio: água deionizada (DI); água mineral (AM) com composição química conhecida; solução padrão de As(V) (SM) diluída em água deionizada e, amostra de água deionizada, sem adição de As(V), para controle (C).

Cada amostra de água listada acima foi dividida em 4 alíquotas. Duas alíquotas foram aciduladas com HNO₃ a 0,2% v/v (pH<2) e as outras duas não sofreram adição de ácido. As quatro alíquotas, aciduladas ou não, representando amostras distintas foram tratados da mesma forma no estudo de recuperação de As inorgânico. A água deionizada e a água mineral foram analisadas inicialmente sem qualquer adição de As, não tendo sido detectado este elemento. Inicialmente foram feitas adições de As(V) para que a amostra DI possuísse uma concentração fixa de 5 µg L⁻¹, enquanto que AM possuísse uma concentração fixa de 10 µg L⁻¹ e SM foi diluída à 5 µg L⁻¹ de As(V). Estas amostras foram novamente analisadas. Em seguida,

foram adicionados pequenos volumes de solução de As(III) visando obter as concentrações mostradas na Tabela 1.

Tabela 1. Amostras de água empregadas no ensaio de recuperação de As(V) e As(III). Parte das amostras sofreu a adição de HNO₃, ver texto para detalhes

Espécies de As adicionadas (µg L ⁻¹)	Amostra			
	DI	AM	SM	C
As(V)	5	10	5	0
	0,05; 0,10; 0,15; 0,20;	0,05; 0,10; 0,15; 0,20;	0,05; 0,10; 0,15; 0,20;	0,05; 0,10; 0,15; 0,20;
As(III)	0,25; 0,38; 0,50; 1,0; 3,0	0,25; 0,38; 0,50; 1,0; 2,0; 3,0	0,25; 0,38; 0,50; 1,0; 3,0; 4,0; 5,0	0,25; 0,38; 0,50; 1,0; 3,0; 4,0; 5,0

* DI - água deionizada; SM - Solução Padrão de As(V); AM - água mineral; C - água de controle.

Preservação das amostras de água

Com o intuito de monitorar como o tempo entre a amostragem no campo e a análise das amostras poderia afetar na distribuição das espécies inorgânicas de As, foram adicionadas quantidades conhecidas de As(V) e As(III) em amostras de água mineral (AM) e água deionizada (DI) no momento da coleta das águas subterrâneas das minas de Chico Rei e Passagem, para posterior monitoramento em laboratório. As adições de As realizadas são mostradas Tabela 2.

Tabela 2. Amostras empregadas no estudo de preservação

Amostras	As adicionado (µg L ⁻¹)		
	As(III)	As(V)	As(III) + As(V)
Água Mineral (AM-17)	9,0	8,0	17,0
Água deionizada (DI-9)	9,0	--	9,0
Água deionizada (DI-17)	9,0	8,0	17,0
Água subterrânea	--	--	--

As amostras AM (água mineral), DI (água deionizada) e as águas subterrâneas foram preservadas de 4 modos: aciduladas com HCl e refrigeradas a 4 °C; aciduladas com HNO₃ e refrigeradas a 4 °C; refrigeradas a 4 °C e, mantidas a 22 °C. Concomitantemente, os mesmos tratamentos foram empregados nas amostras de água subterrânea coletadas. A concentração de As foi determinada 3, 10 e 30 dias após o início do experimento.

Amostras de água subterrânea

Três amostras de água subterrânea foram usadas nos experimentos. Estas amostras foram coletadas no interior das minas do Chico Rei (CR) e Passagem (PM), situadas em Ouro Preto, e Passagem de Mariana, respectivamente, no Quadrilátero Ferrífero - MG, onde há a contaminação natural e antropogênica por As de águas, solos e sedimentos de rios, relacionada com a mineração secular de ouro.^{14,15}

Em cada local de amostragem foram coletadas seis alíquotas de água, de 200 mL, que foram filtradas através de uma membrana de acetato de celulose de 0,45 µm (Millipore®) e colocadas em tubos de centrifuga esterilizados. Em uma das alíquotas foram medidos diretamente, *in situ*, o pH, Eh, a condutividade e a temperatura das

amostras. Três das alíquotas filtradas foram mantidas ao natural para análise dos ânions e para o estudo de especiação de As, outras duas alíquotas filtradas foram aciduladas com 0,2% (v/v) de HNO₃ para análise dos cátions e especiação de As, e a outra foi acidulada com 0,2% (v/v) de HCl para o estudo da especiação de As. A caracterização das amostras de água subterrânea é mostrada na Tabela 3. Os íons Ag, Co, Ni, Cu e Pt, interferentes na geração de hidretos, não foram detectados nas amostras.¹⁶

A amostra de água superficial SRM-1640 do NIST, com valor certificado para As total de $26,67 \pm 0,41 \text{ mg L}^{-1}$, foi empregada para validação do método proposto.

Tabela 3. Caracterização das amostras de água subterrânea das minas de Passagem (PM) e Chico Rei (CR)

	Amostras		
	PM1	PM3	CR
pH	7,7	7,2	7,3
Eh (mV)	189	160	230
cond (dS m ⁻¹)	372	180	70
T (°C)	20,6	21,0	19,0
Cátions e ânions (mg L ⁻¹)			
Ca ²⁺	41	21	6
Mg ²⁺	22	14	4
Na ⁺	2,0	0,5	0,5
K ⁺	3	1	1
HCO ₃ ⁻	121	74	12
Cl ⁻	11	1	3
SO ₄ ²⁻	52	38	19
NO ₃ ⁻	4	1	3
F ⁻	0,1	0,1	<0,1
PO ₄ ²⁻	0,1	0,1	0,2
Mn ²⁺	<0,01	0,01	0,20
Fe ³⁺	<0,1	0,1	0,1

Procedimento

O As³⁺, o As total (sem pré-redução e nas condições operacionais propostas com correção algébrica, As_{T-SPR}) e o As(V) foram determinados nestas mesmas amostras segundo o método proposto, como descrito na Figura 1. Para estas determinações foram empregados 8 mL de amostra.

O As total presente nas amostras fortificadas empregadas no ensaio de recuperação, nas amostras de água subterrânea e na amostra SRM-1640 foi determinado usando-se L-cisteína como pré-redutor (As_{T-PR}), segundo descrito na literatura para comparação com o método proposto.¹²

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em águas subterrâneas como as que foram objeto deste trabalho e nas condições de pH e Eh apresentadas na Tabela 3, a determinação de As(III) assume especial importância para o monitoramento ambiental.

Diversos autores mostram que em determinadas condições de pré-redução, de acidez e de concentração de agente oxidante a velocidade de reação das espécies de As em solução é diferenciada, sendo possível

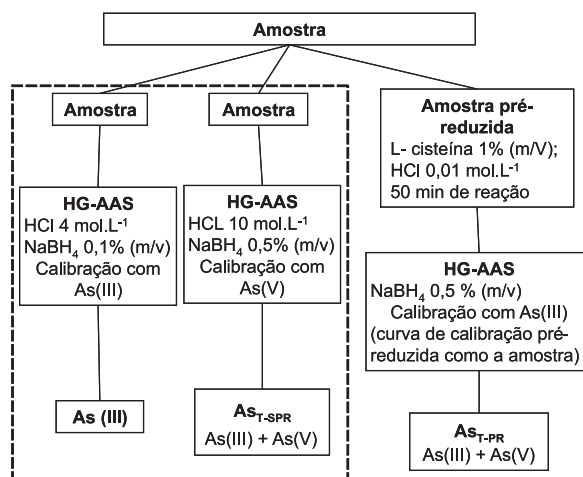


Figura 1. Procedimento proposto para a determinação de As(III), As(V) e As total em águas subterrâneas e procedimento com pré-redução empregado para comparação. O As total e o As(V) são obtidos através de cálculos após correção algébrica. Ver texto para detalhes

selecionar condições que permitam a especiação do As(III), do As(V) e a determinação do As total. O método aqui proposto é baseado em trabalhos da literatura.¹⁰⁻¹² Na primeira determinação, com o HG-AAS calibrado com solução de As(III), é obtida a concentração de As(III). Na segunda determinação, com o HG-AAS calibrado com solução de As(V), obtém-se a concentração das espécies (As(V)+As(III)) mais o erro embutido devido ao As(III). A concentração de As_{Total} poderá ser obtida através da equação algébrica de correção e a concentração de As(V) será obtida por diferença.

Segundo a literatura,¹² empregando-se uma solução de HCl 4,0 mol L⁻¹ e de NaBH₄ 0,1% seria possível determinar apenas o As(III), sem interferência de As(V). Para verificar esta condição foram realizadas diversas determinações onde foram avaliadas soluções padrão contendo as espécies (As(V)) e (As(V) + As(III)) em concentrações conhecidas (resultados não apresentados). Dentre estas, numa primeira amostra, com 20 µg L⁻¹ de As(V), nada foi detectado, enquanto numa segunda amostra com 20 µg L⁻¹ de As(V) mais 20 µg L⁻¹ de As(III) foi detectada apenas As(III) na amostra. Diante dos resultados obtidos, estas condições foram adotadas para a determinação de As(III) em amostras de água subterrâneas.

Ainda de acordo com a literatura, quando se emprega HCl 10 mol L⁻¹ e 0,6% de NaBH₄, o sinal devido ao As(III) é significativamente maior que o do As(V), o que parece estar relacionado à maior facilidade de formação da arsina a partir desta espécie.^{10,17,18} Assim, avaliou-se a influência do As(III) na determinação do As total segundo o procedimento descrito para esta determinação, sem pré-redução e ainda sem a correção pelo método proposto (As_{T-SPR}). Para tal utilizaram-se as amostras de água deionizada (DI), água mineral (AM) e solução padrão (SM), às quais foram adicionados As(III) e/ou As(III)+As(V) em várias concentrações (Tabela 1).

A concentração de As_{T-SPR} nestas amostras foi determinada contra uma curva de calibração preparada a partir de soluções de As(V). Também se avaliou o efeito da acidificação na preservação das mesmas, realizando-se medidas com e sem a adição prévia de HNO₃ para sua preservação. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 4. Nas 3 primeiras colunas estão listadas as concentrações de As adicionadas às amostras e na última o arsênio total sem pré-redução determinado (As_{T-SPR}), sem correção algébrica, em µg L⁻¹, nas condições operacionais.

A adição prévia de ácido as amostras não alterou significativamente o sinal obtido. Porém, para todas as amostras de água

Tabela 4. Determinação de As total sem pré-redução (As_{T-SPR}) em amostras de água, sem correção nas condições do método proposto* (valores médios de 5 repetições; concentrações em $\mu\text{g L}^{-1}$). Para outras informações ver texto

DI + As(III)				DI + As(III), meio ácido			
As(V)	As(III)	As _{adic.}	As _{T-SPR}	As(V)	As(III)	As _{adic.}	As _{T-SPR}
--	0,20	0,20	1,2	--	0,20	0,20	1,1
--	0,25	0,25	1,5	--	0,25	0,25	1,3
--	0,38	0,38	2,2	--	0,38	0,38	2,0
--	0,50	0,50	3,0	--	0,50	0,50	1,1
--	1,0	1,0	6,4	--	1,0	1,0	6,3
--	3,0	3,0	16	--	3,0	3,0	16
--	4,0	4,0	22	--	4,0	4,0	20
--	5,0	5,0	27	--	5,0	5,0	27
DI + As(V) + As(III)				DI + As(V) + As(III), meio ácido			
As(V)	As(III)	As _{adic.}	As _{T-SPR}	As(V)	As(III)	As _{adic.}	As _{T-SPR}
5,0	--	5,0	5,3	5,0	--	5,0	5,3
5,0	0,05	5,1	5,7	5,0	0,05	5,1	5,8
5,0	0,10	5,1	5,7	5,0	0,10	5,1	6,3
5,0	0,15	5,2	6,1	5,0	0,15	5,2	6,5
5,0	0,20	5,2	6,3	5,0	0,20	5,2	6,9
5,0	0,25	5,2	6,8	5,0	0,25	5,2	7,3
5,0	0,38	5,4	7,7	5,0	0,38	5,4	7,8
5,0	0,50	5,5	8,3	5,0	0,5	5,5	8,9
5,0	1,0	6,0	11	5,0	1,0	6,0	12
10	3,0	13	25	10	3,0	13	26
SM + As(III)				SM + As(III), meio ácido			
As(V)	As(III)	As _{adic.}	As _{T-SPR}	As(V)	As(III)	As _{adic.}	As _{T-SPR}
5,0	--	5,0	5,1	5,0	--	5,0	4,6
5,0	0,05	5,1	5,4	5,0	0,05	5,1	5,1
5,0	0,10	5,1	5,6	5,0	0,10	5,1	5,6
5,0	0,15	5,2	5,6	5,0	0,15	5,2	5,8
5,0	0,2	5,2	6,1	5,0	0,20	5,2	6,1
5,0	0,25	5,3	6,6	5,0	0,25	5,3	6,6
5,0	0,38	5,4	7,5	5,0	0,4	5,4	7,3
5,0	0,5	5,5	8,3	5,0	0,5	5,5	8,1
5,0	1,0	6	11,3	5,0	1,0	6,0	11
AM + As(V)+ As(III)				AM + As(V) + As(III), meio ácido			
As(V)	As(III)	As _{adic.}	As _{T-SPR}	As(V)	As(III)	As _{adic.}	As _{T-SPR}
10	--	10	10,1	10	--	10	10
10	0,3	10,3	13	10	0,3	10,3	11,9
10	0,5	10,5	14	10	0,5	10,5	13,3
10	0,8	10,8	15,7	10	0,8	10,8	15,1
10	1,0	11	16,7	10	1,0	11	16,7
10	2,0	12	23	10	2,0	12	21,7
10	3,0	13	26	10	3,0	13	24

* Condições experimentais: HCl 10 mol L⁻¹ e 0,6% de NaBH₄; DI - água deionizada; SM - solução padrão de As(V); AM - água mineral

estudadas, com e sem adição de ácido, as concentrações de As total determinadas (sem pré-redução e sem correção algébrica) foram superiores à soma das concentrações de As(V) e As(III) adicionadas quando o As(III) esteve presente (Tabela 4). Este comportamento, descrito na literatura, já era esperado pois nas condições operacionais empregadas o processo de formação da arsina a partir de As(III) é favorecido em relação ao As(V). Como nosso interesse é determinar As(III) e As total em amostras de água, sem o uso de pré-redutores para este último, propõe-se a determinação do As total por meio da correção algébrica deste efeito. Verifica-se ainda que quanto maior a concentração de As(V) adicionada, menor o ganho de sinal para uma concentração fixa de As(III), ou seja, menor o desvio produzido pela As(III) para uma concentração fixa deste na determinação de As(V). Os resultados indicam a existência de uma correlação linear entre a concentração de As(III) adicionada e as concentrações obtidas na determinação das amostras. Isto pode ser verificado comparando-se as regressões mostradas na Figura 2.

Porém, como a influência do As(III) na determinação da concentração de As total é linear, há a possibilidade da correção algébrica dos resultados obtidos permitindo a determinação da concentração real de As presente na amostra, sem a adição de pré-redutores (As_{T-corr}). Para isso é necessário conhecer previamente a concentração de As(III) na amostra.

A média do coeficiente angular, levando-se em consideração as regressões obtidas a partir dos dados da Tabela 4, foi de 5,9 ($\pm 0,6$). Desta forma, o acréscimo proporcionado pela concentração de As(III) na determinação de As_{T-SPR} foi igual, em média, a 5,9*[As(III)]. A concentração de As total realmente presente na amostra (As_{T-corr}) poderá ser obtida através da equação algébrica de correção (Equação 1) e a concentração de As(V) será obtida por subtração

$$[As(V)] = [As_{T-corr}] - [As(III)]$$

$$[As_{T-corr}] = As_{T-SPR} - 5,9*[As(III)] \quad (1)$$

O método proposto permite que a análise quantitativa seja feita através de duas determinações na amostra, sem a necessidade de adição de pré-redutores, de separações prévias das espécies de As antes da introdução da amostra no gerador de hidretos e de pré-concentrações das amostras. Numa determinação, com o HG-AAS calibrado com solução de As(III), determina-se a concentração de As(III). Em outra determinação, com o HG-AAS calibrado com solução de As(V), obtém-se a concentração das espécies (As(V)+As(III)) mais o erro embutido devido ao As(III), (As_{T-SPR}). Em seguida, a concentração real de As presente na amostra é obtida após a correção algébrica (As_{T-corr}). Se for de interesse, a concentração de As(V) pode ser obtida por diferença entre o As total (As_{T-corr}) e o As(III).

Os limites de detecção (LD) e quantificação para a determinação (LQ) de [As(III)] foram, respectivamente, de 0,34 e 1,08 $\mu\text{g L}^{-1}$.¹⁹ Devido à correção algébrica proposta, para estimar os limites de detecção e quantificação para a determinação de As total (As_{T-corr}), é necessário realizar o cálculo da propagação de erros associados, obtendo-se para o LD e o LQ, respectivamente, 0,05 e 0,34 $\mu\text{g L}^{-1}$.¹⁹

Preservação das amostras

A coleta de amostras naturais de água superficial e subterrânea pode resultar em longas etapas de campo e num número elevado de amostras. Sua preservação deve assegurar a confiabilidade das determinações de As(III). Para se monitorar a preservação da concentração de As(III) em amostras de água foram utilizadas amostras de água subterrânea (PM e CR), coletadas nas minas, e amostras de água (AM e DI) nas quais houve a adição de quantidades conhecidas de As(V)

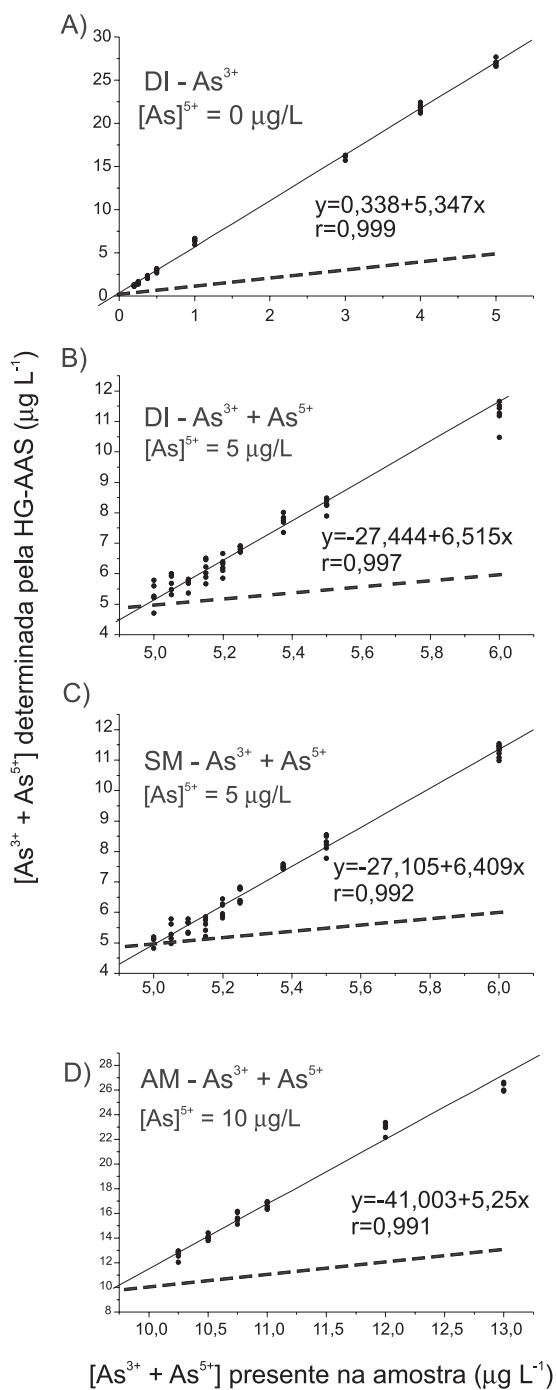


Figura 2. Correlação entre a concentração de As total determinada por HG-AAS e a concentração existente nas amostras (adicionada). Linha cheia: reta de regressão linear dos dados obtidos experimentalmente, sem correção. Linha tracejada: reta obtida considerando as concentrações realmente existentes nas amostras A -DI +As(III); B- DI+ As(V) + As(III); C - SM + As(V) + As(III); D - AM+ As(V) + As(III)

e As(III); nas amostras acima mencionadas houve a determinação do As(III) aos 3, 10 e 30 dias posteriores à coleta (PM e CR) ou fortificação da amostra (AM e DI). Na primeira medida, feita 3 dias após a amostragem, houve a recuperação de 100% das espécies de As nas amostras AM e DI. Nas amostras PM e CR houve coerência nas concentrações de [As(III)] obtidas para todos os tipos de preservação das amostras. Considerou-se, portanto, as determinações após 3 dias como referência para este monitoramento. Na Tabela 5 é mostrada a

Tabela 5. Recuperação de As(III) (%) em função do tempo e modo de preservação das amostras

Preservação	Tempo de conservação (dias)							
	10				30			
	HCl	HNO ₃	4 °C	22 °C	HCl	HNO ₃	4 °C	22 °C
PM1	100	105	85	109	85	87	74	91
PM3	97	99	101	96	84	83	95	97
CR	109	104	101	127	83	85	65	87
AM-17	95	92	100	78	91	83	93	76
DI-9	104	103	103	104	94	101	91	97
DI-17	104	105	106	101	102	82	97	96

* águas subterrâneas das minas de Passagem (PM1 e PM3) e Chico Rei (CR); DI - água deionizada; SM - Solução Padrão de As(V); AM - água mineral. Concentrações iniciais de As(III) nas amostras ($\mu\text{g L}^{-1}$): PM1 - 20; PM3 - 69; CR - 7; (DI-9)-9; (DI-17)-17. As amostras preservadas com HCl e HNO₃ foram mantidas refrigeradas a 4 °C.

recuperação após 10 e 30 dias de preservação para amostras refrigeradas, tratadas ou não com ácido, e mantidas à temperatura ambiente, considerando-se este como o pior caso possível.

Comparando-se os quatro modos de preservação das amostras de água subterrânea (PM e CR) e de águas fortificadas (DI e AM), observou-se que as amostras preservadas até 10 dias com HNO_{3 conc} e com HCl_{conc} e mantidas sob refrigeração não sofreram alteração significativa quanto à presença de As(III). Este resultado é concordante com trabalhos em que amostras contendo apenas As inorgânico foram tratadas com HCl e HNO₃^{4,20,21}

Considerando o período de 30 dias, a melhor recuperação para o conjunto de amostras avaliadas, compreendendo a maior variação de composições possível, o tratamento que melhor preservou as amostras foi HCl_{conc} a 4 °C. Nesta condição, as amostras naturais (PM e CR) foram as que apresentaram maiores variações, com valores de até 15%, enquanto para as amostras de água fortificadas com As(III) (AM e DI) as variações foram inferiores a 10%. Embora consideráveis, variações de até 15% após o período de 30 dias de armazenamento podem ser toleradas dentro de um plano de monitoramento da qualidade de águas subterrâneas, ainda que esteja claro que os melhores resultados são obtidos em intervalos menores entre a coleta e o armazenamento das amostras.

Os agentes oxidantes inorgânicos mais comuns do As(III) em águas são Fe³⁺, Mn⁴⁺ e oxigênio dissolvido.²²⁻²⁴ As amostras naturais analisadas possuíam baixas concentrações dos principais agentes oxidantes do As(III): Fe_{Total} < 0,05 mg/L; Mn < 0,02 mg/L e oxigênio dissolvido < 6,5 mg/L. Com a inibição da atividade microbiana devido à acidulação e refrigeração, a oxidação observada tanto nas amostras naturais como nas sintéticas refletida pela menor recuperação do As(III) poderia ser provocada pelo oxigênio dissolvido presente nas amostras de água mesmo que em baixa concentração. Neste caso, uma alternativa para a preservação efetiva das amostras, que possuam características químicas semelhantes a estas, seria expulsar o oxigênio dissolvido das amostras através do borbulhamento das mesmas com nitrogênio.²⁰ Porém, maiores estudos são necessários para confirmar esta hipótese.

Validação do método proposto de determinação das espécies inorgânicas de As com amostras de águas subterrâneas

Os resultados obtidos para a análise das amostras de águas subterrâneas são mostrados na Tabela 6. O As total [As_{T,PR}] foi determinado

Tabela 6. Determinação de As em amostras de água ($\mu\text{g L}^{-1}$)

Amostras ⁽¹⁾	As(III)	RSD (%)	As _{T-corr} ⁽³⁾	RSD (%)	As _{T-PR}	RSD (%)
CR	7,0	0,7	233	2,8	244	4,1
PM1	20	5,2	294	3,6	306	1,5
PM3	69	1,2	2520	4,0	2538	1,7
SRM 1640	<1,0 ⁽²⁾	---	25,3	7,5	26,4	5,8

⁽¹⁾Os resultados apresentados correspondem à média de 3 determinações, águas subterrâneas das minas de Passagem (PM1 e PM3) e Chico Rei (CR); concentração de As total certificado da amostra SRM1640 = $26,67 \pm 0,41 \mu\text{g L}^{-1}$. ⁽²⁾Menor que o limite de quantificação. ⁽³⁾As_{T-corr} obtido por meio da Equação 1.

também usando L-cisteína como pré-redutor, para comparação dos resultados obtidos com o método proposto.

A utilização da amostra certificada SRM-1640, cujo valor certificado para As total é de $26,67 \pm 0,41 \mu\text{g L}^{-1}$, permitiu a verificação do desempenho do método proposto. O valor médio obtido para a determinação de As total foi de $25,3 \pm 1,9 \mu\text{g L}^{-1}$, com 6 repetições. A comparação entre o valor certificado e o determinado segundo o método proposto, pelo teste t no nível de 95% de confiança, mostrou que não há diferença significativa entre os métodos considerados.¹⁹

Os resultados apresentados na Tabela 6 mostram ainda que as concentrações de As total encontradas pelo método proposto (As_{T-corr}), sem L-cisteína, são comparáveis aos obtidos com a pré-redução, pois a maior diferença entre estes foi de 5%.

CONCLUSÕES

O método de estudo da especiação de As inorgânico permite a quantificação de As(III), As(V) e As total através de duas determinações na amostra a um custo baixo e com rapidez, sem a necessidade de pré-concentração e pré-redução da amostra com L-cisteína. Em uma primeira determinação é quantificado o As(III), espécie mais tóxica, e numa segunda determinação é obtida a concentração de (As(III)+As(V)) com um erro embutido. Este erro é corrigido pela equação empregada para descrever as absorbâncias obtidas para soluções contendo as duas espécies em concentração conhecida permitindo, após a correção algébrica, a determinação de As total e de As(V) por diferença. A preservação das espécies inorgânicas de As nas amostras de água subterrânea pode ser feita através da acidulação com HCl_{conc} ou $\text{HNO}_{3\text{conc}}$ e refrigeração a 4°C por até 10 dias após a coleta, com variações nas concentrações das espécies inferiores a 5%.

O método proposto mostrou ser adequado à determinação de amostras que contenham apenas espécies inorgânicas de As, como a maioria das águas superficiais e subterrâneas, e apresenta-se como um alternativa interessante em programas de monitoramento ambiental de As total e das espécies inorgânicas de As em água.

REFERÊNCIAS

- Irgolic, K. J. Em *Arsenic: exposure and health*; Chappell, W. R.; Abernathy, C. O.; Cothorn, C. R., eds.; Science and Technology Letters: Northwood, 1994.
- Cullen, W. R.; Reimer, K. J.; *Chem.Rev.* **1989**, 89, 713.
- Vink, B. W.; *Chem. Geol.* **1996**, 130, 21.
- Chatterjee, A.; Das, D.; Mandal, B. K.; Chowdhury, T. R.; Samanta, G.; Chakraborti, D.; *Analyst* **1995**, 120, 643.
- Hsu, K. H.; Froines, J. R.; Chen, C. J. Em *Arsenic Exposure and health effects*; Abernathy, C. O.; Calderon, R. L.; Chappell, W. R., eds.; Chapman & Hall: New York, 1997, cap.16.
- Mabuchi, K.; Lilienfeld, A. M.; Snell, L. M.; *Arch. Environ. Health* **1979**, 34, 312.
- Thompson, D. J.; *Chem. Biol. Interact.* **1993**, 88, 89.
- Barra, C. M.; Santelli, R. E.; Abrão, J. J.; de la Guardia, M.; *Quim. Nova* **2000**, 23, 58.
- Hung, D. Q.; Nekarassova, O.; Compton, R. G.; *Talanta* **2004**, 64, 269.
- Carrero, P.; Malavé, A.; Burguera, J. L.; Burguera, M.; Rondón, C.; *Anal. Chim. Acta* **2001**, 438, 195.
- Chen, H.; Brindle, I. A.; Le, X.; *Anal. Chem.* **1992**, 64, 667.
- Shraim, A.; Chiswell, B.; Olszowy, H.; *Talanta* **1999**, 50, 1109.
- Clark, I.; Fritz, P.; *Environmental Isotopes in Hydrogeology*, Lewis: New York, 1997.
- Borba, R. P.; Figueiredo, B. R.; Rawllins, B.G.; Matchullat, J.; *Environ. Geol.* **2003**, 44, 39.
- Figueiredo, B. R.; Borba, R. P.; Angélica, R. S.; *Environ. Geochem. Health* **2007**, 29, 109.
- Smith, A. E.; *Analyst* **1975**, 100, 300.
- Burguera, M.; Burguera, J. L.; *Talanta* **1977**, 44, 1581.
- Le, X. C.; Cullen, W. R.; Reimer, K. J.; *Anal. Chim. Acta* **1994**, 285, 277.
- Miller, J. N.; Miller, J. C.; *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*, 4th ed., Prentice Hall: Dorchester, 2000.
- Aggett, J.; Kriegman, M. R.; *Analyst* **1987**, 112, 153.
- Yokoyama, T.; Takahashi, Y.; Tarutani, T.; *Chem. Geol.* **1993**, 103, 103.
- Driehaus, W.; Seith, R.; Jekel, M.; *Water Res.* **1995**, 29, 297.
- Jekel, M. R. Em *Arsenic in environment, Part 1: Cycling and characterization*; Nriagu, J. O., ed.; John Wiley: New York, 1994, cap.6.
- Oscarson, D. W.; Huang, P. M.; Defosse, C.; Herbillon, A.; *Nature* **1981**, 291, 50.