

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Câmpus de Rio Claro

ANA MARTA CAVINATO MARCHINI ROLISOLA

ANÁLISE DE ESPECIAÇÃO REDOX DE ARSÊNIO *IN SITU* USANDO A TÉCNICA
DE DIFUSÃO EM FILMES FINOS POR GRADIENTE DE CONCENTRAÇÃO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Geociências e Meio Ambiente.

Orientador: Prof. Dr. Amauri Antonio Menegário

Rio Claro – SP

2013

543.31 Rolisola, Ana Marta Cavinato Marchini
R748a Análise de especiação redox de arsênio in situ usando a técnica de difusão em filmes finos por gradiente de concentração / Ana Marta Cavinato Marchini Rolisola. - Rio Claro, 2013
97 f. : il., figs., gráfs., tabs., fots., mapas

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Orientador: Amauri Antonio Menegário

1. Água – Composição. 2. Arsênio. 3. Especiação. 4. DGT. 5. Águas superficiais. I. Título.

ANA MARTA CAVINATO MARCHINI ROLISOLA

ANÁLISE DE ESPECIAÇÃO REDOX DE ARSÊNIO *IN SITU* USANDO A TÉCNICA
DE DIFUSÃO EM FILMES FINOS POR GRADIENTE DE CONCENTRAÇÃO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Geociências e Meio Ambiente.

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Amauri Antonio Menegário
Orientador – CEA/UNESP - Rio Claro/SP

Prof. Dr. Joaquim de Araújo Nóbrega
CCET/UFSCar – São Carlos/SP

Prof. Dr. Didier Gastmans
FUNDUNESP – Rio Claro/SP

Conceito: Aprovada

Rio Claro, SP 18 de Setembro de 2013

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho

A Deus, por ter me dado a condição necessária para a realização deste sonho.

Ao meu pai João (*in memoriam*) e a minha mãe Maria, pela educação e exemplo de vida.

Ao meu esposo Isnard, sempre incentivador e com muita paciência, sem reclamar do tempo que deixei de passar ao seu lado, para me dedicar a este trabalho.

Aos meus filhos Isa e Vitor, pela compreensão e carinho que sempre tiveram comigo.

“O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis.”

(José de Alencar)

AGRADECIMENTOS

Durante o desenvolvimento deste trabalho pude contar com a ajuda e o apoio de pessoas as quais quero agradecer.

Agradeço primeiramente a *Deus* pelas oportunidades que apareceram no meu caminho.

Ao professor doutor Amauri Antonio Menegário, por ter aceitado me orientar, pelas sugestões e críticas, pela avaliação do meu trabalho, pelos recursos e infraestrutura disponibilizados.

Ao pós doutorando Carlos Alfredo Suarez pelas discussões, sugestões e colaboração durante o desenvolvimento desta pesquisa.

Ao professor doutor Didier Gastmans pela disposição em ajudar com seu conhecimento em Geologia, coleta de amostras e confecção das figuras 8 e 10.

Aos funcionários do Centro de Estudos Ambientais da UNESP – Rio Claro/SP, em especial a Francisca Assis Mattioli Gonçalves, Eleni Nadai Malagutti e Amanda Lodovico Alcântara, pelo apoio técnico.

À Rosângela, secretária da pós-graduação, pelas orientações dadas em relação às normas e datas referentes ao curso de mestrado.

Às colegas, Lauren, Camila e Monizze, pela troca de experiência, sugestões, momentos de descontração e amizade. Aos alunos Thays, Jorge e Thiago, pela ajuda no laboratório.

Ao Eduardo do Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA) Campus “Luiz de Queiroz” – Piracicaba, pela colaboração na moagem da resina no início deste trabalho.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa e a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo custeio de despesas.

Resumo

A técnica de difusão em filmes finos por gradiente de concentração (DGT - *diffusive gradients in thin films*) está entre as ferramentas analíticas usadas para análise de especiação de metais e semimetais. Esta técnica é capaz de fornecer as concentrações médias por tempo, pré-concentração do elemento e amostragem *in situ*. Nesta pesquisa, a determinação de As(V) pela técnica DGT foi realizada usando a resina de troca aniônica fortemente básica Amberlite IRA 910, seletiva para a retenção do mesmo; enquanto que o hidróxido férrico foi utilizado para a determinação do arsênio total. A concentração de As(III) foi obtida pela diferença entre ambos. Foram também avaliadas, a membrana de troca aniônica fracamente básica DE81 e a resina de troca aniônica fortemente básica Amberlite IRA 410. A resina de troca aniônica fortemente básica Amberlite IRA 910 apresentou melhor desempenho nas condições testadas. O $D_{As(V)}$ em agarose 1,5 % (m/v), na presença de cloreto de sódio obtido por curva de imersão foi de $4,59 \pm 0,43 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ e, o obtido pela câmara de difusão foi de $6,33 \pm 0,21 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. A retenção de As(V) pela resina Amberlite IRA 910, apresentou melhor linearidade para um tempo de imersão de 8 h. Do mesmo modo, a melhor retenção de As(V) foi observada na faixa de pH entre 5,0 e 9,0 e, força iônica entre $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ a $0,05 \text{ mol L}^{-1}$. Dentre os potenciais interferentes aniônicos, o sulfato demonstrou ser o ânion que mais interferiu na retenção de As(V), enquanto o carbonato apresentou menor interferência. A metodologia desenvolvida foi aplicada para análise de especiação de arsênio inorgânico em amostras sintéticas com diferentes concentrações de As(III) e As(V) e os resultados obtidos pela DGT ficaram próximos aos valores esperados. Para a análise de amostras coletadas no Córrego Furnas, a recuperação de arsênio total ficou entre 103,9 % e 118,8 %. No entanto, os valores de recuperação obtidos para As(III) e As(V) foram de 43,3 % a 75,2 % e de 147,5 % a 153,4 %, respectivamente. Esta diferença possivelmente decorre do processo de oxidação do As(III) para o As(V) durante a imersão. Para as amostras coletadas no Ribeirão Claro foram obtidas recuperações para o As(III), As(V) e As(T) dissolvido de 103,1 %, 108,0 % e 106,3 %, respectivamente; evidenciando a viabilidade da técnica DGT com a resina Amberlite IRA 910 como agente ligante para a análise de especiação redox *in situ* de arsênio inorgânico.

Palavras-chave: arsênio. especiação. DGT. águas superficiais.

Abstract

The diffusive gradients in thin films (DGT) technique is among the analytical tools used for speciation analysis of metals and semimetals. The DGT is able to provide average concentrations by time, pre-concentration of the element and *in situ* sampling. In this research, the determination of As(V) by DGT technique was possible using a strongly basic anion exchange resin, Amberlite IRA 910, selective for accumulating As(V), while ferrihydrite was used for measuring the total arsenic. The As(III) concentration was obtained by the difference between both. The DE81 weakly basic anion exchange membrane and strongly basic anion exchange resins Amberlite IRA 410 were also investigated for selective sampling of As (V). The resin Amberlite IRA 910 has shown the best performance. Diffusion coefficients of the As(V) obtained by immersion curves and diffusion cell were $4.59 \pm 0.43 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ e $6.33 \pm 0.21 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ respectively. Both experiments were carried out using 1.5 % m/v agarose as diffusive layer and sodium chloride as ionic strength electrolyte. The As(V) accumulated by IRA 910 shown the best linear range for immersion times of up to 8 hours. While the range of pH 5.0 – 9.0 and ionic strength from 0.001 mol L^{-1} to 0.05 mol L^{-1} were the best working conditions. These rates are among the common values found in surface water. Among the potential interfering anions, the sulfate anion interfere the most in the As(V) retention while carbonate showed the least interference. The proposed methodology was applied to speciation analysis of inorganic arsenic on synthetic samples with different concentrations of As(III) and As(V), and the obtained results by DGT were close to expected values. For the analysis of spiked samples collected in Furnas Stream, the recoveries for total arsenic were between 103.9 % and 118.8 %. However, the recovery of As(III) and As(V) were (43.3 % - 75.2 %) and (147.3 % - 153.4 %), respectively. These differences were probably due to oxidation process of As(III) to As(V) during deployments. For spiked samples collected in Ribeirão Claro, the recoveries for As(III), As(V) and As(T) dissolved were 103.1 %, 108.0 % and 106.3 %, respectively. Thus, DGT technique with Amberlite IRA 910 resin as binding phase is able to employ for *in situ* redox speciation analysis of inorganic arsenic.

Keywords: arsenic. speciation. DGT. surface waters.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Transferência ambiental do arsênio (Adaptado de USEPA, 2000).	20
Figura 2. Compostos de arsênio de interesse em estudos de especiação (Adaptado de BARRA et al., 2000).	24
Figura 3. Diagrama Eh-pH das espécies de arsênio (Adaptado de TAKENO, 2005).	24
Figura 4. Distribuição de As(III) e As(V) em função do pH a 25 °C (Adaptado de SHARMA; SOHN, 2009).	25
Figura 5. Esquema de um espectrômetro de fluorescência atômica não dispersivo (Adaptado do Manual Millennium Excalibur da PS Analytical, 2002).	26
Figura 6. Gradiente de concentração de íons pela técnica DGT (Adaptado de ZHANG; DAVISON, 1995).	28
Figura 7. Localização das sub UGRHIS Baixo Ribeira e Ribeira do Iguape na UGRHI Ribeira/Litoral Sul, mostrando a divisão político-administrativa e áreas urbanas.	34
Figura 8. Geologia do Vale do Ribeira (Adaptado de CUNHA, 2003).	36
Figura 9. Unidades litoestratigráficas no centro da cidade de Rio Claro/SP (Adaptado de ZAINÉ; PERINOTTO, 1996).	37
Figura 10. Localização da sub UGRHI rio Corumbataí na UGRHI Piracicaba-Campinas-Jundiá, mostrando a divisão político-administrativa e áreas urbanas.	37
Figura 11. Membrana filtro acetato de celulose (2,5 cm de diâmetro) após descontaminação e lavagem.	42
Figura 12. Preparo do gel difusivo de agarose - a) dissolução; b) placa de vidro contendo agarose; c) corte dos discos; d) medida da espessura.	43
Figura 13. Preparo do gel de resina a) mistura sendo colocada entre as placas de vidro; b) placa de vidro contendo o gel de resina; c) gel; d) discos.	44
Figura 14. Membrana DE81 (2,5 cm de diâmetro) após descontaminação e lavagem.	45
Figura 15. Preparo do gel de hidróxido férrico - a) Adição de NaOH 1 mol L ⁻¹ b) pasta; c) placa de vidro contendo a hidróxido férrico; d) disco.	46
Figura 16. Montagem do dispositivo DGT (Adaptado de BENNETT et al., 2011).	47
Figura 17. Câmara de difusão usada para a determinação do D _{As(V)}	50
Figura 18. Dispositivo DGT contendo o disco de resina Amberlite IRA 910, gel difusivo de agarose e membrana filtro acetato de celulose.	51

Figura 19. Dispositivos DGT montados e colocados nas presilhas, b) Imersão dos dispositivos DGT.	51
Figura 20. Montagem dos dispositivos para análise de especiação de arsênio inorgânico.....	55
Figura 21. Pontos de coleta - a) Ponto 1 - montante; b) Ponto 2 – jusante.....	56
Figura 22. Dispositivos (tampa e pistão) e presilhas imersos na amostra de água do Córrego Furnas após as 24 h na estufa de temperatura controlada.	57
Figura 23. Ponto de coleta no Ribeirão Claro – bacia do rio Corumbataí.	58
Figura 24. Determinação do $D_{As(V)}$ na presença de $0,015 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$ pelo método da câmara de difusão.	61
Figura 25. Determinação do $D_{As(V)}$ na presença de $0,015 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ pelo método da câmara de difusão.....	61
Figura 26. Determinação do $D_{As(III)}$ na presença de $0,015 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$ pelo método da câmara de difusão.....	62
Figura 27. Determinação do $D_{As(III)}$ na presença de $0,015 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ pelo método da câmara de difusão.....	63
Figura 28. a) Retenção de $As(V)$ em função do tempo pela membrana DE81; b) Retenção de $As(III)$ e $As(V)$ pela membrana DE81 durante 6 h de imersão.	65
Figura 29. a) Retenção de $As(V)$ em função do tempo pelo disco de resina Amberlite IRA 410; b) Retenção de $As(III)$ e $As(V)$ pelo disco de resina Amberlite IRA 410 durante 8 h de imersão.	66
Figura 30. a) Retenção de $As(V)$ em função do tempo pelo disco de resina Amberlite IRA 910; b) Retenção de $As(III)$ e $As(V)$ pelo disco de resina Amberlite IRA 910 durante 8 h de imersão.	68
Figura 31. Faixa linear de retenção de $As(V)$ em função do tempo pelo disco de resina Amberlite IRA 910 na curva de imersão de 8 h ($FI=0,015 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$, $pH=5,5$, $T=23,1 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$).	69
Figura 32. Faixa linear de retenção de $As(V)$ em função do tempo pelo disco de resina Amberlite IRA 910 na curva de imersão de 8 h ($FI=0,015 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$, $pH=5,5$, $T=23,1 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$).	69
Figura 33. Efeito da concentração hidrogeniônica na retenção do $As(V)$ pela resina Amberlite IRA 910.	72
Figura 34. Razão entre as concentrações de $As(V)$ no DGT e na solução em diferentes concentrações de $NaCl$	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Teor de arsênio em vários materiais geológicos.	18
Tabela 2. Principais minerais de arsênio na crosta terrestre.....	19
Tabela 3. Características dos agentes ligantes aniônicos.....	40
Tabela 4. Concentração de As(III) e As(V) nas diferentes soluções para análise de especiação de arsênio inorgânico pela DGT.....	54
Tabela 5. Parâmetros instrumentais para determinação de arsênio inorgânico.....	59
Tabela 6. Retenção do As(V) por disco de resina Amberlite IRA 910 (n=2).....	70
Tabela 7. Fator de eluição para As(V) na resina Amberlite IRA 910.	71
Tabela 8. Massa retida de As(V) no teste de interferência de ânions (n=3).....	73
Tabela 9. Resultados da análise de especiação de arsênio inorgânico pela técnica DGT em amostras sintéticas.	74
Tabela 10. Resultados dos parâmetros medidos durante a imersão para análise de especiação de arsênio inorgânico com amostras reais (n=4).	75
Tabela 11. Concentrações de arsênio nas amostras reais (n=5).	76
Tabela 12. Resultados da análise de especiação de arsênio inorgânico com amostras de águas do Ribeirão Claro e Córrego Furnas (n=3).	76
Tabela 13. Especiação de arsênio inorgânico através do programa CHEAQS Pro. .	77

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. OBJETIVO.....	17
3. REVISÃO DA LITERATURA	17
3.1 Arsênio	17
3.1.2 Arsênio e a Água	21
3.1.3 Toxicidade do arsênio	22
3.2 Análise de especiação de arsênio	23
3.3 Espectrometria de fluorescência atômica.....	25
3.4 Técnica de difusão em filmes finos por gradiente de concentração (DGT)	27
3.4.1 Especiação de arsênio inorgânico pela DGT	29
3.5 Caracterização dos pontos de amostragem	33
3.5.1 Córrego Furnas - bacia hidrográfica do Ribeira do Iguape, SP	33
3.5.2 Ribeirão Claro - bacia hidrográfica do rio Corumbataí, SP	36
4. MATERIAIS	38
4.1 Equipamentos e acessórios	38
4.2 Reagentes e soluções	39
5. MÉTODOS	41
5.1 Controle de contaminação externa.....	41
5.2 Preparo da membrana filtro acetato de celulose	41
5.3 Preparo do agente difusivo.....	42
5.4 Preparo do agente ligante para determinação de As(V)	43
5.4.1 Resinas Amberlite IRA 410 e Amberlite IRA 910	43
5.4.2 – Membrana DE81 WhatmanTM.....	45
5.5 Preparo do agente ligante para determinação de arsênio total	45
5.6 Montagem dos dispositivos DGT.....	46
5.7 Eluição.....	47
5.8 Retenção e fator de eluição do disco de resina Amberlite IRA 910.....	48
5.9 Coeficiente de difusão	49
5.10 Imersão	50
5.11 Efeito do pH na retenção do As(V).....	52
5.12 Efeito da força iônica na retenção do As(V)	52

5.13 Interferência de ânions na retenção do As(V)	53
5.14 Análise de especiação de arsênio inorgânico	53
5.15 Imersão em laboratório de dispositivos DGT em amostra de água do Córrego Furnas – bacia do rio Ribeira do Iguape (SP)	55
5.15.1 Coleta e preservação das amostras	55
5.15.2 Imersão	56
5.16 Imersão em laboratório de dispositivos DGT em amostra de água do Ribeirão Claro – bacia do rio Corumbataí (SP)	57
5.16.1 Coleta	57
5.16.2 Imersão	58
5.17 Determinação de arsênio por espectrometria de fluorescência atômica com geração de hidretos.....	58
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	60
6.1 Membrana filtro acetato de celulose e agente difusivo.....	60
6.2 Coeficiente de difusão pelo método da câmara de difusão	60
6.2.1 Coeficiente de difusão do As(V)	60
6.2.2 Coeficiente de difusão do As(III)	62
6.3 Agentes ligantes para determinação de As(V)	64
6.3.1 Membrana DE81	64
6.3.2 Resina Amberlite IRA 410	65
6.3.3 Resina Amberlite IRA 910	67
6.3.3.1 Determinação do $D_{As(V)}$ por imersão no disco de resina Amberlite IRA 910 ..	68
6.3.3.2 Retenção do As(V) no disco de resina Amberlite IRA 910	70
6.3.3.3 Fator de eluição.....	71
6.3.3.4 Efeito do pH na retenção do As(V).....	71
6.3.3.5 Efeito da força iônica na retenção do As(V)	72
6.3.3.6 Interferência de ânions na retenção do As(V)	73
6.4 Análise de especiação de arsênio inorgânico em amostras sintéticas.....	74
6.5 Análise de especiação de arsênio inorgânico em amostras de águas do Córrego Furnas e Ribeirão Claro.	75
7. CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES.....	78
8. REFERÊNCIAS.....	80
9. BIBLIOGRAFIA CONSULTADA.....	89

APÊNDICE A - Relação entre as massas de As(V) e o tempo no método da câmara de difusão na presença de 0,015 mol L ⁻¹ NaCl.	92
APÊNDICE B - Relação entre as massas de As(V) e o tempo no método da câmara de difusão na presença de 0,015 mol L ⁻¹ NaNO ₃	92
APÊNDICE C - Relação entre as massas de As(III) e o tempo no método da câmara de difusão na presença de 0,015 mol L ⁻¹ NaCl.	93
APÊNDICE D - Relação entre as massas de As(III) e o tempo no método da câmara de difusão na presença de 0,015 mol L ⁻¹ NaNO ₃	93
APÊNDICE E - Massa de As(V) retida pela membrana DE81 no período de 23 h de imersão.....	94
APÊNDICE F - Massa de As(V) e As(III) retida pela membrana DE81 no período de 6 h de imersão.....	94
APÊNDICE G - Massa de As(V) retida pela resina Amberlite IRA 410 no período de 48 h de imersão.....	95
APÊNDICE H - Massa de As(V) e As(III) retida pela resina Amberlite IRA 410 no período de 8 h de imersão.....	95
APÊNDICE I - Massa de As(V) retida pela resina Amberlite IRA 910 no período qde 24 h de imersão.....	96
APÊNDICE J - Massa de As(V) e As(III) retida pela resina Amberlite IRA 910 no período de 8 h de imersão.....	96
APÊNDICE K - Retenção de As(V) em função do tempo pelo disco de resina Amberlite IRA 910 na curva de imersão de 8 h (FI=0,015 mol L ⁻¹ NaCl, pH=5,5, T=23,1 ± 0,2 °C).	96
APÊNDICE L - Retenção de As(V) em função do tempo pelo disco de resina Amberlite IRA 910 na curva de imersão de 8 h (FI=0,015 mol L ⁻¹ NaNO ₃ , pH=5,5, T=23,1±0,2 °C).	97
APÊNDICE M - Efeito da concentração hidrogeniônica na retenção do As(V) pela resina Amberlite IRA 910.....	97
APÊNDICE N - Razão entre as concentrações de As(V) no DGT e na solução em diferentes concentrações de NaCl.	97

1. INTRODUÇÃO

O arsênio é um elemento que ocorre naturalmente na crosta terrestre, porém sua presença na atmosfera e em águas superficiais e subterrâneas está relacionada, principalmente às atividades antrópicas, como por exemplo, a mineração, que contribui para a elevação dos níveis naturais de arsênio nesses ambientes. As principais fontes de exposição ao arsênio são: água, alimentos, poeira e solo. O arsênio pode existir em quatro estados de oxidação: arsenato (+5), arsenito (+3), arsina (-3) e forma neutra (0). As espécies solúveis geralmente ocorrem nos estados de oxidação +3 e +5 (AZEVEDO; CHASIN, 2003).

A ingestão de água com elevados teores de arsênio é apontada como uma das principais causas de intoxicação. A toxicidade dos compostos de arsênio 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) (BARRA et al., 2000).

A exposição em longo prazo ao arsênio na água potável tem sido associada a uma variedade de problemas de saúde, incluindo vários tipos de câncer, doenças cardiovasculares, diabetes e efeitos neurológicos (NATIONAL RESEARCH COUNCIL, 1999). Para proteger as pessoas contra os efeitos da exposição crônica de arsênio em longo prazo, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (United States Environmental Protection Agency - USEPA) propôs a redução do nível máximo do arsênio total (As(T)) na água potável de 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ para 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ (USEPA, 2001). A Organização Mundial de Saúde - OMS (World Health Organization - WHO) estabeleceu a concentração de arsênio provisória para a água potável de 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ desde 1993 (WHO, 2012).

O abastecimento de água potável está comprometido pela contaminação de arsênio na água subterrânea em muitos países do mundo, incluindo: Bangladesh, oeste da Índia, Taiwan, Mongólia, Vietnã, Argentina, Chile, México, Gana e Estados Unidos. Em todos estes lugares, a fonte de arsênio é essencialmente natural e não antrópica (AYOTTE et al., 1998; AZCUE; NIGRIAGU, 1994; CHEN et al., 1994; DAS et al., 1996; FOCAZIO et al., 2000; KOLKER et al., 1998; KORTE, 1991; MATISOFF et al., 1982; NICKSON et al., 2000; NIMICK, 1998; PANNO et al., 1994; ROBERTSON, 1989; SCHLOTTMANN; BREIT, 1992; SCHREIBER et al., 2000; SMEDLEY et al.,

2002; SONDEREGGER; OHGUCHI, 1988; WELCH et al., 1988 apud STOLLENWERK, 2003). As maiores concentrações de arsênio tendem a ser encontradas mais em águas subterrâneas do que nas águas superficiais, as quais são fontes de água potável. No entanto, muitos dos processos discutidos para as águas subterrâneas, como por exemplo, a sorção e desorção do arsênio, também são aplicáveis às águas superficiais e a zona não saturada acima do lençol freático (STOLLENWERK, 2003).

O aprimoramento de ferramentas analíticas para estudos ambientais tem contribuído para resultados mais realistas, possibilitando a especiação e facilitando a compreensão do comportamento das espécies químicas no ambiente.

O conhecimento da distribuição das espécies químicas em águas naturais sustenta a compreensão da geoquímica e da absorção de nutrientes e substâncias tóxicas pela biota. Cada vez mais está sendo reconhecido que a avaliação de riscos representada por metais traços em águas demanda conhecimento de sua especiação (ZHANG, 2004).

A técnica recentemente desenvolvida de difusão em filmes finos por gradiente de concentração (Diffusive Gradients in thin films - DGT) expande o espectro de técnicas disponíveis para análise de especiação, pois a discriminação das espécies químicas de interesse ocorre *in situ*, e sua determinação ocorre em condições bem controladas de laboratório. Portanto, o uso da técnica DGT torna a análise de especiação *in situ* vantajosa, pois não altera o estado de oxidação das espécies de interesse durante o transporte da amostra até a sua quantificação, pré-concentra o analito, possibilita a amostragem ao longo do tempo e evita problemas de contaminação.

Para aplicação do método, foram selecionados dois locais para coleta de água superficial. O Córrego Furnas que pertence para a bacia hidrográfica do Ribeira de Iguape, próximo a mina de Furnas, hoje desativada, local onde o chumbo ocorre associado ao arsênio. Nesse local o arsênio passa a apresentar concentrações anômalas a partir do rio Betari, afluente da margem esquerda do rio Ribeira, onde se localizam as antigas frentes de lavra da mina de Furnas (LOPES JR et al., 2013). E o Ribeirão Claro, que pertence para a bacia do rio Corumbataí. Zambetta (2006) determinou uma concentração média de arsênio total de $0,32 \text{ mg kg}^{-1}$ na amostra de sedimento do rio Corumbataí coletada em março de 2004 na região da cidade de Rio Claro.

2. OBJETIVO

O objetivo principal desta pesquisa foi desenvolver uma metodologia baseada na técnica de difusão em filmes finos por gradiente de concentração para determinar as espécies de arsênio inorgânico *in situ* em águas superficiais.

Nesse contexto, os objetivos específicos estão relacionados abaixo:

- Estabelecer uma resina para amostragem seletiva de As(V);
- Analisar o desempenho da resina estabelecida juntamente com o hidróxido férrico para determinação da concentração de As(T), As(III) e As(V) através da técnica DGT utilizando-se gel de agarose e poliacrilamida como meio difusivo.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Arsênio

O arsênio (As) possui número atômico igual a 33, massa atômica 74,92, densidade $5,7 \text{ g cm}^{-3}$ e sublima a $613 \text{ }^\circ\text{C}$. É um semimetal (metalóide) encontrado no grupo 15 (VA) da classificação periódica dos elementos químicos e apresenta configuração eletrônica s^2p^3 na camada de valência. Possui três formas alotrópicas: amarela, preta e cinza. A forma metálica cinza é a mais estável e a mais comum.

A concentração do arsênio na crosta terrestre é de aproximadamente $1,8 \text{ mg kg}^{-1}$, contudo as concentrações nas rochas dependem do tipo de rocha. A concentração média em rochas ígneas e sedimentares é de 2 mg kg^{-1} ; as mais altas são encontradas em rochas sedimentares marinhas, como o xisto e/ou argilito e fosforitas, alcançando concentrações máximas de 490 mg kg^{-1} e 188 mg kg^{-1} , respectivamente. As mais baixas são encontradas em rochas ígneas intermediárias intrusivas, como o diorito, e rochas ígneas básicas, como o gabro, que possuem concentrações mínimas de $0,09 \text{ mg kg}^{-1}$ e $0,06 \text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente. Em áreas mineralizadas, sedimentos de córregos e rios podem apresentar de 5 mg kg^{-1} a $4\,000 \text{ mg kg}^{-1}$ de arsênio. O teor de arsênio em vários materiais geológicos encontra-se listado na Tabela 1.

Tabela 1. Teor de arsênio em vários materiais geológicos.

Materiais geológicos	Arsênio (mg kg⁻¹)
<i>Rochas Ígneas</i>	
<u>Ácidas</u>	
Riolito (extrusiva)	3,2 – 5,4
Granito (intrusiva)	0,18 – 15,00
<u>Intermediárias</u>	
Latito (traquiandesito), andesita, traquito (extrusiva)	0,5 – 5,8
Diorito, granodiorito, sienito (intrusiva)	0,09 – 13,40
<u>Básicas</u>	
Basalto (extrusiva)	0,18 – 113,00
Gabro (intrusiva)	0,06 – 28,00
<u>Ultrabásica</u>	
Periodito, dunito, serpentinito	0,3 – 15,8
<i>Rochas Metamórficas</i>	
Quartzito	2,2 – 7,6
Ardósia/filito	0,5 – 143,0
Xisto/gnaiss	0,0 – 18,5
<i>Rochas Sedimentares</i>	
<u>Marinhas</u>	
Xisto/argilito argilitos	4,0 – 25,0
Xisto/argilito	3,0 – 490,0
Carbonatos	0,1 – 20,1
Fosforitas	0,4 – 188,0
Arenito	0,6 – 9,0
<u>Não Marinhas</u>	
Xisto	3,0 – 12,0
Arenito	3,0 – 10,0

Fonte: Adaptado de MANDAL; SUZUKI, 2002.

O arsênio ocorre em 200 diferentes formas minerais, sendo que 60 % são arsenatos, 20 % sulfetos e sulfossais e os 20 % restantes incluem arsenitos, óxidos, silicatos e arsênio elementar como mostra a Tabela 2 (MANDAL; SUZUKI, 2002).

Tabela 2. Principais minerais de arsênio na crosta terrestre.

Mineral	Composição	Ocorrência
Arsênio nativo	As	Veios hidrotermais
Proustita	Ag ₃ AsS ₃	Geralmente um dos últimos minerais de As na sequência da deposição primária
Rammelsbergita	NiAs ₂	Comumente em veios de depósitos mesotermiais
Safflorita	(Co,Fe)As ₂	Geralmente em veios de depósitos mesotermiais
Seligmannita	PbCuAsS ₃	Ocorre em veios hidrotermais
Smaltita	CoAs ₂	-
Niccolita	NiAs	Veios de depósitos e noritas
Realgar	AsS	Veios de depósitos, também associado com ouro-pimenta, argilas e pedras de calcários
Ouro-pimenta	As ₂ S ₃	Veios hidrotermais, fontes térmicas, produtos de sublimação vulcânica
Cobaltita	CoAsS	Depósitos de alta temperatura, rochas metamórficas
Arsenopirita	FeAsS	Mineral de As mais abundante, predominantemente em veios minerais
Tennantita	(Cu,Fe) ₁₂ As ₄ S ₁₃	Veios hidrotermais
Enargita	Cu ₃ AsS ₄	Veios hidrotermais
Arsenolita	As ₂ O ₃	Mineral secundário formado pela oxidação da arsenopirita, As nativo e outros minerais de As
Claudetita	As ₂ O ₃	Mineral secundário formado pela oxidação do realgar, arsenopirita.

Fonte: Adaptado de MANDAL e SUZUKI, 2002.

A arsenopirita e pirita arsenífera ocorrem em diferentes depósitos minerais, podendo alterar-se para arsenatos e sulfoarsenatos em superfície. Casos esses compostos sejam liberados para as águas, podem ser imobilizados via adsorção em

óxidos-hidróxidos de ferro, alumínio e manganês ou em minerais de argila. A liberação de arsênio a partir das rochas mineralizadas ocorre devido à oxidação da arsenopirita por gás oxigênio ou íon férrico (FIGUEIREDO; BORBA; ANGÉLICA, 2011).

O trióxido de arsênio (As_2O_3) é utilizado para preservar a madeira, pois evita a sua deterioração e o ataque de insetos; também é usado como conservante de couro. Para preservar a madeira a mistura é conhecida como CCA e contém trióxido de cromo (CrO_3), óxido cúprico (CuO) e trióxido de arsênio (LIANG, 1998). O As_2O_3 é utilizado juntamente com o ácido arsênico como descolorante, clareador e dispersante de bolhas de ar na produção de garrafas de vidro e outras vidrarias. O arsênio é empregado como aditivo em ligas metálicas de chumbo e latão. O dissulfeto de arsênio é usado como pigmento e em pirotécnica.

Entre as fontes naturais de arsênio, podemos citar: solos, sedimentos, rochas, atividade geotérmica e atividade vulcânica. Segundo USEPA (2000), as fontes antrópicas são as mais significativas fontes de arsênio, por exemplo, o uso de pesticidas na agricultura, de fertilizantes, herbicidas e inseticidas nos solos; na pecuária, na indústria através da eliminação de resíduos, na atividade mineira por meio da queima de combustíveis fósseis e também devido às lixeiras a céu aberto. Na Figura 1 representa-se a transferência ambiental do arsênio.

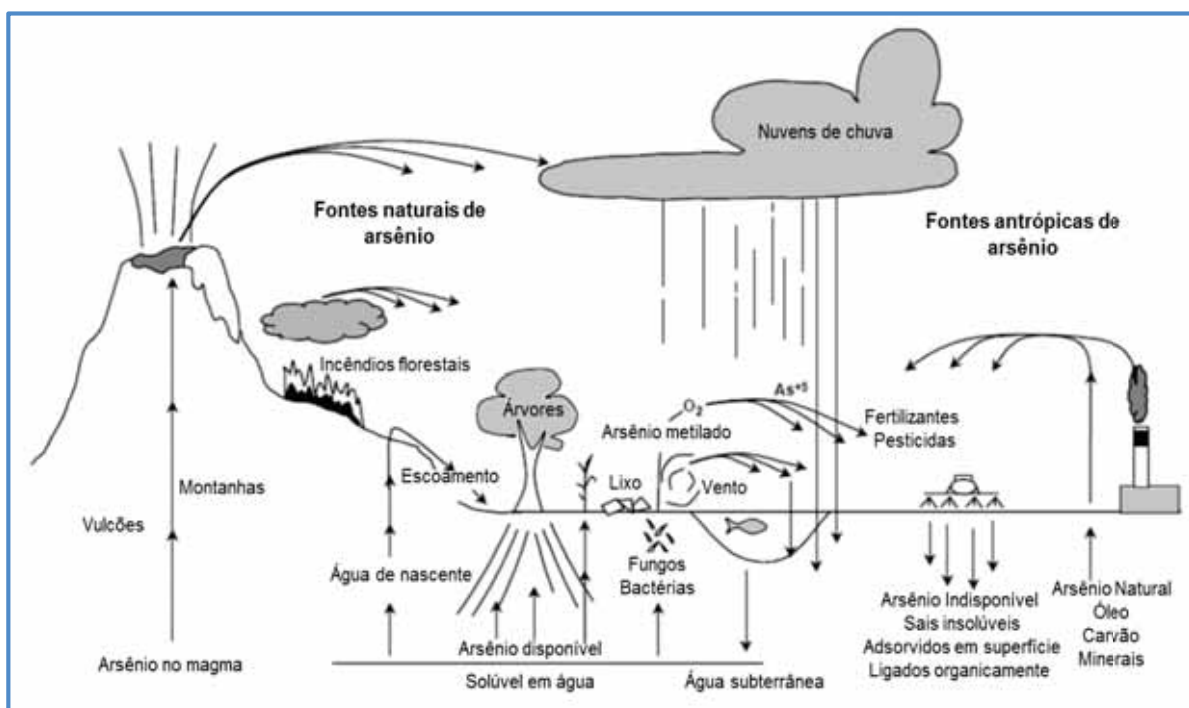


Figura 1. Transferência ambiental do arsênio (Adaptado de USEPA, 2000).

3.1.2 Arsênio e a Água

Para que a água possa ser consumida pelo ser humano, não deve apresentar cor, turbidez, cheiro, contaminantes (orgânicos e inorgânicos) e com pH entre 6,0 e 9,5, teores de cálcio e alcalinidade aceitáveis, livre de micro-organismos patogênicos. Todos esses parâmetros de qualidade da água são essenciais ao bem-estar das populações, à saúde pública, às atividades econômicas e à proteção do ambiente (MACHADO, 2010).

Devido ao crescimento populacional, a procura por água doce tem aumentado continuamente. No entanto, muitas pessoas vivem em áreas onde falta água potável, essencial à sua sobrevivência. As possíveis causas de contaminação das fontes naturais de água estão relacionadas com o aumento das populações, despejos de efluentes industriais sem tratamento e o uso de defensivos agrícolas.

A contaminação da água é a alteração da sua qualidade natural provocada pelas atividades antrópicas, tornando-a imprópria para o uso a que se destina.

Segundo Machado (2010), as águas superficiais e subterrâneas podem ser consideradas recursos naturais renováveis. No entanto, a garantia do bom estado das águas subterrâneas depende das medidas de proteção aplicadas, dado que a sua formação e renovação decorrem, naturalmente, ao longo de grandes períodos de tempo. Desconsiderando as águas subterrâneas, as águas de transição e as águas costeiras, as águas de superfície são todas as águas interiores, e continuam sendo as mais utilizadas para a produção de água destinada ao consumo humano.

O arsênio, elemento formador de oxiânions, é suscetível à mobilização em valores de pH normalmente encontrados em águas subterrâneas (pH 6,5 - 8,5), tanto sob condições oxidantes quanto redutoras (SMEDLEY; KINNIBURGH, 2002).

Ao longo dos anos, as legislações foram se alterando em relação à quantidade de arsênio presente na água para consumo humano:

- Resolução n° 020, de 18 de Junho de 1986 que estabelece classificação das águas doces, salobras e salinas do Território Nacional. O limite máximo de arsênio estabelecido pela resolução foi de 0,05 mg L⁻¹ para água de abastecimento (BRASIL, 1986);
- Portaria MS n° 1469, de 29 de Dezembro de 2000 e Portaria MS n° 518, de 25 de Março de 2004 – ambas estabelecem os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da

água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, além de outras providências. O limite máximo de arsênio estabelecido por essas duas portarias ficou estabelecido em $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ para água destinada ao consumo humano (BRASIL, 2000; BRASIL, 2004);

- Portaria MS nº 2914, de 12 de Dezembro de 2011 – revoga a Portaria MS nº 518, de 25 de Março de 2004 e o limite máximo de arsênio continua sendo $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ para água destinada ao consumo humano (BRASIL, 2011);
- Organização Mundial de Saúde - Documento nº 372 de dezembro de 2012, descreve o limite de $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ de arsênio na água potável (WHO, 2012).

Segundo Smedley e Kinniburgh (2002), as concentrações de arsênio na água potável podem variar mais de quatro ordens de magnitude, dependendo da fonte de arsênio, o montante disponível e o ambiente geoquímico local. A água de chuva na região dos mares e oceanos podem apresentar $0,02 \mu\text{g L}^{-1}$ de arsênio (ANDREAE, 1980 apud SMEDLEY; KINNIBURGH, 2002) e na água de rio do norte do Chile de 400 a $450 \mu\text{g L}^{-1}$ de arsênio (SANCHA, 1999 apud SMEDLEY; KINNIBURGH, 2002). Em locais com influência geotérmica, como no caso de Waikato na Nova Zelândia, de 28 a $36 \mu\text{g L}^{-1}$ de arsênio (MCLAREN; KIM, 1995 apud SMEDLEY; KINNIBURGH, 2002).

3.1.3 Toxicidade do arsênio

A presença de metais e semimetais nas águas superficiais é uma questão preocupante, devido aos efeitos tóxicos que muitos deles provocam nos seres vivos.

A toxicidade do arsênio depende principalmente da sua forma química e do seu estado de oxidação (MANDAL; SUZUKI, 2002). Em seres humanos e outros animais, as espécies inorgânicas de arsênio são mais tóxicas que as orgânicas (SHARMA; SOHN, 2009). O As(III) é considerado 60 vezes mais tóxico que o As(V) (MANDAL e SUZUKI, 2002). A toxicidade de diferentes espécies de arsênio varia na ordem decrescente: As (III) (arsenito) > As (V) (arsenato) > MMA (V) (monometilarsenato) > DMA (V) (dimetilarsenato) (BURGUERA et al., 1991; JAIN; ALI, 2000; SHARMA; SOHN, 2009; MANDAL; SUZUKI, 2002).

O ser humano está exposto a diferentes espécies de arsênio, por meio de três principais vias: a inalação através do ar, a ingestão através de alimentos e água e a

absorção pela pele. É através da cadeia alimentar que ocorre uma maior exposição ao arsênio (JAIN; ALI, 2000). Poucos estudos foram realizados em relação à exposição da pele ao arsênio (MANDAL; SUZUKI, 2002).

3.2 Análise de especiação de arsênio

Em 2000, a União Internacional de Química Pura e Aplicada (International Union of Pure and Applied Chemistry - IUPAC), recomendou as seguintes definições (TEMPLETON et al., 2000):

(i) Espécie química (para um elemento): “Forma específica de um elemento definido como composição isotópica, estado eletrônico ou de oxidação, e/ou estrutura complexante ou molecular”;

(ii) Análise de especiação (em química): “Atividades analíticas de identificação e/ou medição das quantidades de uma ou mais espécies químicas individuais numa amostra”;

(iii) Especiação (em química): “Distribuição de um elemento entre as espécies químicas definidas num sistema”.

Os fatores que influenciam a especiação de metais incluem: processos mediados por transportador para espécies metálicas específicas, estado de valência, tamanho da partícula, natureza dos ligantes complexantes do metal, metal orgânico vs inorgânico e biotransformação da espécie metálica (YOKEL et al., 2006).

No caso de ingestão de água contaminada com arsênio, a especiação é importante para conhecer as espécies químicas, que possivelmente estarão envolvidas nos processos metabólicos, além de ajudar no conhecimento dos efeitos tóxicos para a saúde humana.

Os fatores mais importantes que controlam a especiação do arsênio em ambientes naturais são: o potencial redox (Eh) e o potencial hidrogeniônico (pH) (FERGUSON; GAVIS, 1972). Várias formas de arsênio ocorrem em águas naturais, sendo as formas inorgânicas mais comuns, o arsênio trivalente (arsenito, As (III)) e o arsênio pentavalente (arsenato, As (V)) (MANDAL; SUZUKI, 2002). A Figura 2 mostra as principais espécies de arsênio de interesse em estudos ambientais.

Em águas que apresentam condições oxidantes, as espécies de As(V) são dominantes, contudo em condições ligeiramente redutoras e baixos valores de pH, o As(III) torna-se dominante, principalmente na forma neutra H_3AsO_3 (ácido arsenioso).

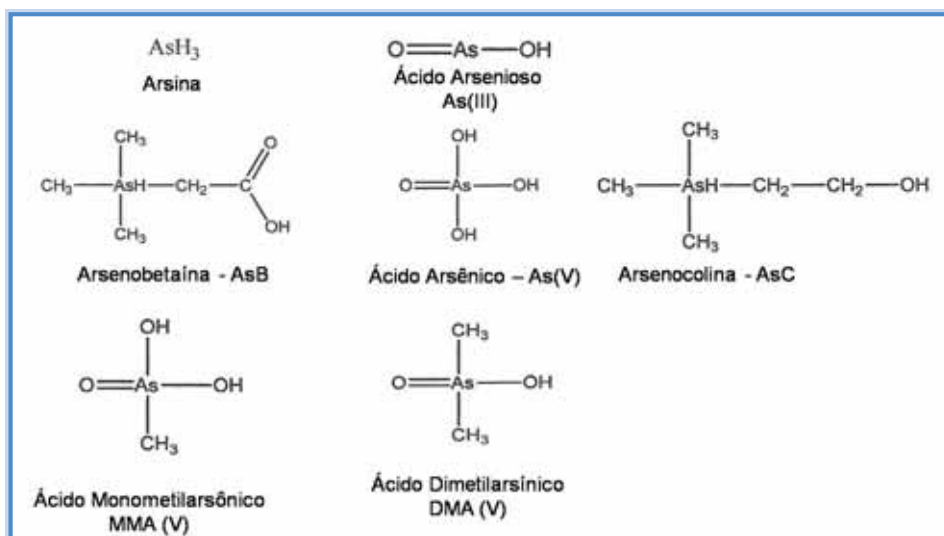


Figura 2. Compostos de arsênio de interesse em estudos de especiação (Adaptado de BARRA et al., 2000).

Como se pode observar na Figura 3, sob condições oxidantes e em pH entre 2,2 e 6,9, a espécie dihidrogenoarsenato ($\text{H}_2\text{AsO}_4^{-1}$) é dominante, em pH entre 6,9 e 11,5 a espécie monohidrogenoarsenato (HAsO_4^{-2}) predomina. O arsenato é estável em condições moderadamente redutoras; H_3AsO_3 predomina até pH 9,2, e $\text{H}_2\text{AsO}_3^{-1}$ de pH 9,2 a 12,0 (FERGUSON; GAVIS, 1972). Desse modo, o arsenito possui maior mobilidade que o arsenato, uma vez que se encontra na sua forma neutra na maior parte dos ambientes naturais (pH < 9,0), sendo menos adsorvido que a forma pentavalente.

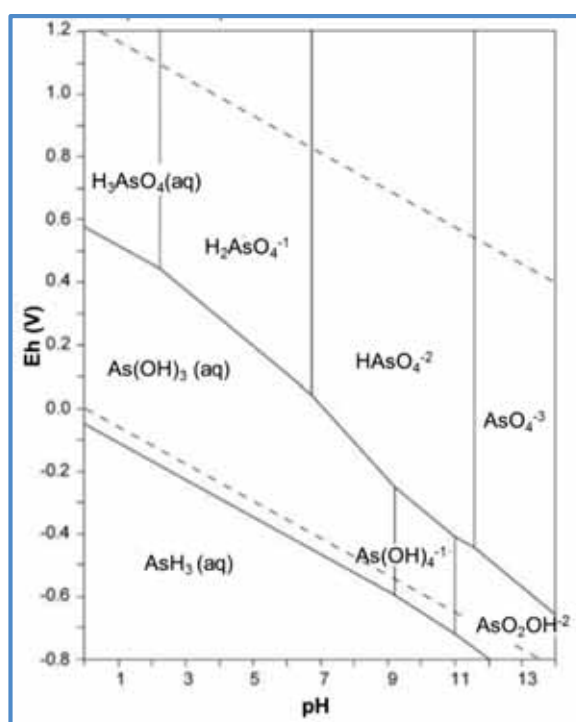


Figura 3. Diagrama Eh-pH das espécies de arsênio (Adaptado de TAKENO, 2005).

Nas águas para consumo humano, o pH normalmente se encontra entre 6,0 e 9,0. Nesta faixa de pH o arsênio trivalente é sobretudo encontrado na forma não ionizada (H_3AsO_3). Por outro lado, dentro do mesmo intervalo de pH, o arsênio pentavalente está presente principalmente sob a forma $\text{H}_2\text{AsO}_4^{1-}$ e HAsO_4^{2-} , sendo removido da água com mais facilidade, comparado ao arsenito, por processos de troca iônica. As formas H_3AsO_4 e AsO_4^{3-} apenas estão presentes em condições extremamente ácidas ou básicas, respectivamente (MACHADO, 2010).

O arsênio inorgânico, quando submetido ao equilíbrio ácido-base, apresenta diferenças na dissociação dependendo do pH, como mostra a Figura 4.

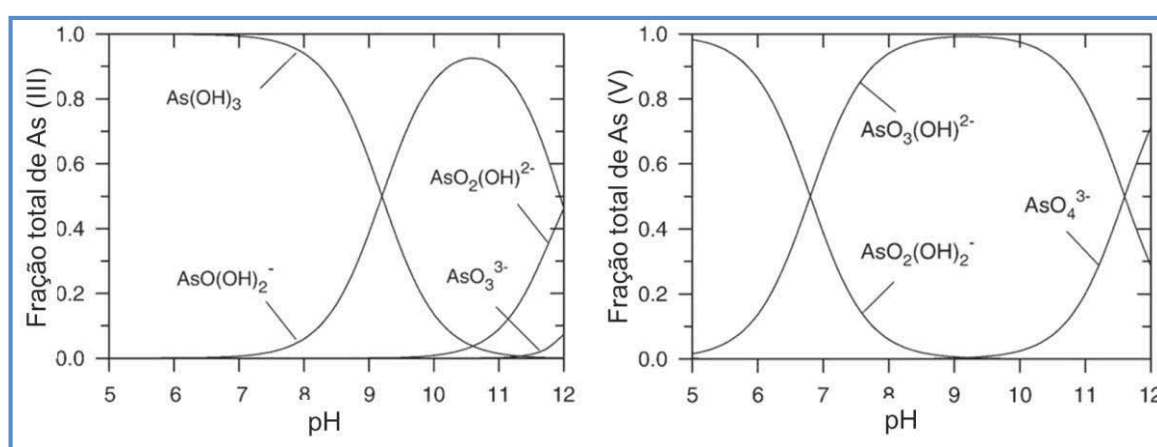


Figura 4. Distribuição de As(III) e As(V) em função do pH a 25 °C (Adaptado de SHARMA; SOHN, 2009).

3.3 Espectrometria de fluorescência atômica

Segundo Hung e colaboradores (2004), diversas técnicas analíticas espectrométricas têm sido utilizadas para a quantificação e especiação de arsênio em amostras ambientais, sendo elas: a espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos (HG-AAS), a espectrometria de fluorescência atômica com geração de hidretos (HG-AFS) e a espectrometria de massas com plasma indutivo (ICP-MS).

Segundo Sánchez-Rodas e colaboradores (2010), a espectrometria de fluorescência atômica (AFS) representa uma alternativa adequada às outras técnicas, pois foi descrita para ser superior a espectrometria de absorção atômica, e semelhante a espectrometria de massas com plasma indutivo quanto à sensibilidade e faixa de calibração linear, com outras vantagens (simplicidade, menores custos de aquisição e execução) para a especiação de arsênio e selênio em análises de rotina. A espectrometria de fluorescência atômica proporciona características analíticas

interessantes, como baixos limites de detecção (abaixo de $\mu\text{g L}^{-1}$) e uma vasta gama de calibração linear (de $\mu\text{g L}^{-1}$ a mg L^{-1}). A maioria dos espectrômetros de fluorescência atômica utilizados é baseada no uso de instrumentos não dispersivos, equipados com uma lâmpada do tipo “boosted discharge” (BDHCL - Boosted Discharge Hollow Cathode Lamps) como fonte de radiação de excitação. As espécies voláteis de arsênio, selênio e antimônio, obtido a partir de amostras líquidas após geração de hidretos, são transportadas por um fluxo de argônio de um separador gás-líquido, seguidas por atomização e excitação numa chama de difusão de argônio ou argônio-hidrogênio.

Corns e colaboradores (1993) consideram a espectrometria de fluorescência atômica associada a geração de hidretos como um processo que apresenta grandes vantagens, uma vez que permite separar o analito da matriz da amostra. O processo de fluorescência ocorre com a absorção de energia dos elétrons no átomo, passando do estado fundamental para o estado excitado (níveis de energia mais altos), e quando retorna ao seu estado fundamental, libera o excesso de energia por meio de emissão de radiação fluorescente. A quantidade de energia emitida é proporcional à concentração do analito na amostra.

A Figura 5 esquematiza um espectrômetro de fluorescência atômica não dispersivo.

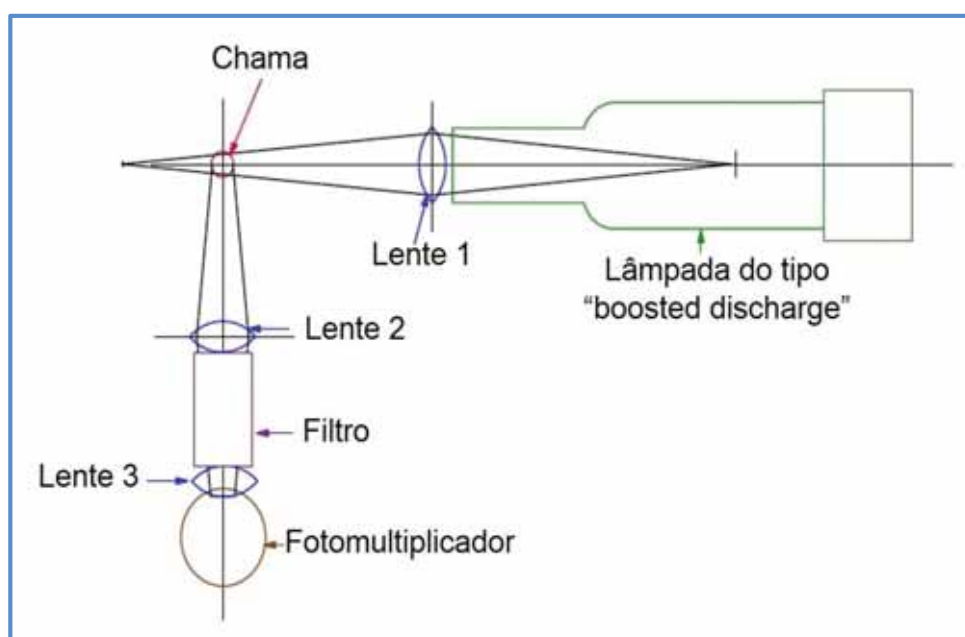
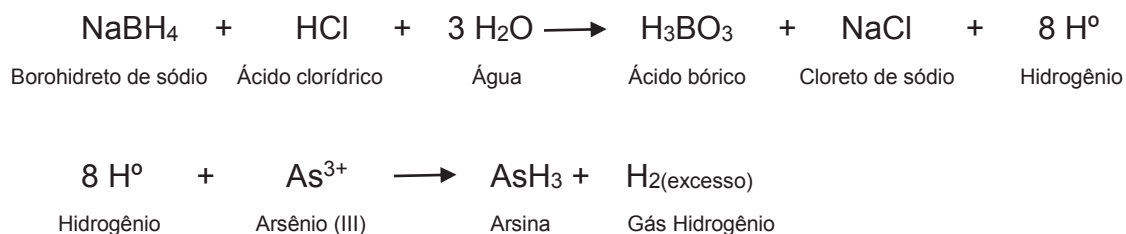


Figura 5. Esquema de um espectrômetro de fluorescência atômica não dispersivo (Adaptado do Manual Millennium Excalibur da PS Analytical, 2002).

A técnica de geração de hidretos pode ser acoplada à espectrometria de fluorescência atômica (HG-AFS) para quantificação de arsênio possuindo sensibilidade, seletividade e simplicidade, na determinação de elementos que formem hidretos voláteis (FABIYI et al., 2008).

A geração de hidretos é um processo de derivatização química, que produz hidretos voláteis de um determinado elemento, na presença de um ácido e um agente redutor, para que possam ser detectados (HUNG et al., 2004).

As reações químicas que ocorrem na formação da arsina (AsH_3) durante a geração de hidreto estão representadas abaixo por meio das equações químicas adaptadas de Takese e colaboradores (2002) e do manual do espectrômetro de fluorescência atômica Millennium Excalibur da PS Analytical (2002), usado nesta pesquisa:



3.4 Técnica de difusão em filmes finos por gradiente de concentração (DGT)

Uma vez que a toxicidade e a mobilidade dos metais estão relacionadas com a especiação dos metais, métodos robustos para análise de especiação de metais se tornam de grande interesse.

Davison e Zhang publicaram pela primeira vez em 1994 a descrição do uso da técnica DGT e a mesma tem sido aplicada para o estudo de uma variedade de metais e semimetais em sistemas aquáticos fluviais (DENNEY; SHERWOOD; LEYDEN, 1999; DIVIS et al., 2007) e marinhos (DENNEY; SHERWOOD; LEYDEN, 1999), solos (ERNSTBERGER, ZHANG, DAVISON, 2002; ZHANG, DAVISON, 1999; MUNDUS et al., 2011; VANDENHOVE et al., 2007) e sedimentos (GAO et al., 2010), tanto em condições controladas de laboratório (GARMO; DAVISON; ZHANG, 2008; PHANTER et al., 2008a,b; ZHANG; DAVISON, 1995, 1999) quanto em estudos *in situ* (ZHANG, 1998) de monitoramento (WILLIAMS et al., 2011; CLARISSE et al., 2012), biodisponibilidade (TONELLO et al., 2011) e especiação (BENNETT et al., 2010; LUO et al., 2010; BENNETT et al., 2011; PHANTER et al., 2012; VAN DER VEEKEN; PINHEIRO; VAN LEEUWEN, 2008).

Os dispositivos DGT são implantados em um sistema aquático (por exemplo, um rio) por um período de tempo que pode variar de dias a meses. A técnica DGT utiliza um adsorvente, geralmente imobilizada em um hidrogel de poliacrilamida (coletivamente chamado como gel de ligação), para adsorver espécies de analito a partir da solução. O gel de ligação é separado da solução por um gel difusivo com espessura (Δg) conhecida. O transporte de espécies a partir da solução para o gel de ligação ocorre por difusão molecular através do gel difusivo. O gel difusivo geralmente controla a taxa global de transporte de massa para o gel de ligação, independentemente da hidrodinâmica da solução. Rápida e irreversível, a ligação do analito ao adsorvente assegura formação de um gradiente de concentração entre a solução e o gel de ligação.

A técnica de difusão em filmes finos por gradiente de concentração está fundamentada na 1ª. Lei de Fick. Um fluxo de íons metálicos difunde da solução ou da amostra para o gel de ligação através de uma camada de gel de agarose ou poliacrilamida formando um gradiente de concentração (Figura 6).

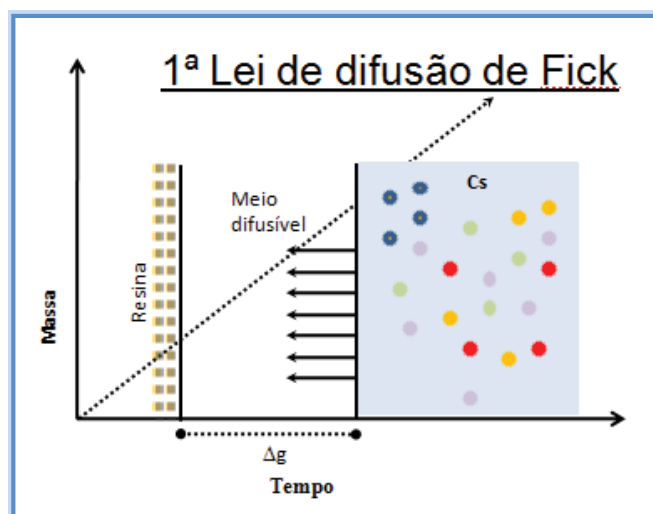


Figura 6. Gradiente de concentração de íons pela técnica DGT (Adaptado de ZHANG; DAVISON, 1995).

O fluxo de íons metálicos (F) através do gel pode ser determinado de acordo com a **equação 1**.

$$F = D C_s \Delta g^{-1} \quad (1)$$

Sendo:

D = coeficiente de difusão do íon no interior do gel

C_s = concentração da solução

Δg = espessura do gel por onde há difusão do íon

Por outro lado, o fluxo em relação à massa (M) de íons metálicos que atravessam a área (A) do gel durante um intervalo de tempo (t), é definido pela **equação 2**:

$$F = M (A t)^{-1} \quad (2)$$

Assim, a concentração do analito na solução da amostra pode ser determinada por meio da combinação das **equações 1 e 2**:

$$C_s = M \Delta g (D t A)^{-1} \quad (3)$$

A massa do íon metálico que difunde através da camada do gel pode ser obtida pela medida direta da concentração desse íon retido na camada do gel de ligação (C_e). Para tal considera-se o volume de ácido usado para remover o íon do gel ($V_{\text{ác}}$), o volume do gel que contém a resina (V_{gel}) e a fração do metal ligado à resina que foi removida para a solução através do ácido – fator de eluição (f_e).

$$M = C_e (V_{\text{ác}} + V_{\text{gel}}) f_e^{-1} \quad (4)$$

Inserindo-se na **equação 3** o valor da massa do íon retido pelo agente ligante determinado pela **equação 4**, obtém-se a concentração dos íons cineticamente lábeis (C_s) existentes na solução da amostra em estudo.

O coeficiente de difusão (**equação 5**) é determinado expressando a **equação 3** da seguinte maneira:

$$D = M \Delta g (C_s t A)^{-1} \quad (5)$$

Para remover os íons metálicos da resina, adiciona-se um volume de ácido em um tubo contendo a resina sob agitação constante por 24 h. Em seguida, a concentração do íon é determinada por uma técnica analítica apropriada (COLAÇO, 2012).

3.4.1 Especificação de arsênio inorgânico pela DGT

A grande vantagem do uso da técnica DGT para a análise de especificação de arsênio inorgânico é a imediata separação das espécies inorgânicas de arsênio *in situ*,

evitando-se as chances de possíveis alterações das formas químicas durante o transporte. Outra vantagem está na capacidade de pré-concentração, fundamental em estudos ambientais onde geralmente há concentrações na ordem de partes por milhão (ppm- mg L^{-1}), partes por bilhão (ppb- $\mu\text{g L}^{-1}$) e partes por trilhão (ppt- ng L^{-1}) do analito.

Panther e colaboradores (2008) investigaram o uso do adsorvente hidróxido férrico, na técnica DGT, para o acúmulo *in situ* do arsênio inorgânico total dissolvido em águas naturais. Os coeficientes de difusão das espécies de As(III) e As(V) no gel de poliacrilamida foram medidos usando a câmara de difusão e dispositivos DGT e uma variedade de fatores que podem afetar a adsorção das espécies de arsênio pelo hidróxido férrico ou a difusão das espécies individuais foram investigadas. Esses autores demonstraram que a adsorção de arsênio dissolvido não foi afetada em condições comumente encontradas em amostras ambientais, tais como pH da solução, presença de ânions, cátions, ácido fúlvico, complexo de ácido fúlvico com Fe(III) e colóides. Para avaliar a técnica DGT como um método de acúmulo e pré-concentração do arsênio inorgânico total dissolvido em águas naturais, a técnica DGT foi aplicada em duas águas de poço e uma de rio enriquecidas com arsênio. Para cada amostra, a concentração obtida pela técnica DGT foi comparada com a concentração obtida diretamente da amostra por espectrometria de absorção atômica com geração de hidreto (HG-AAS). Os resultados confirmaram que a técnica DGT é um método confiável para a pré-concentração de arsênio total dissolvido.

Para determinar o arsênio inorgânico dissolvido e selênio pela técnica DGT, BENNETT e colaboradores (2010) utilizaram o adsorvente à base de dióxido de titânio (Metsorb). O As(III), As(V) e Se(IV) foram acumulados quantitativamente pelo adsorvente com eficiência de adsorção entre 96,5 % e 100 % e eluição de 81,2 % para o As(III), 75,2 % para o As(V) e 88,7 % para o Se(IV). O Se(VI) não foi acumulado quantitativamente pelo adsorvente, ficando menor que 20 %. Nos experimentos de validação em laboratório, a massa retida ao longo do tempo na faixa linear pela técnica DGT obtiveram um R^2 de 0,998 para As(III), As(V) e Se(IV). Os testes foram realizados em pH 3,5 a 8,5 e força iônica (FI) de 0,0001 mol L^{-1} a 0,75 mol L^{-1} de nitrato de sódio (NaNO_3), intervalos de valores comumente encontrados em águas naturais. A reprodutibilidade da técnica nas imersões *in situ* foi considerada boa, pois obtiveram um desvio padrão relativo menor que 8 %. Os limites de detecção para quatro dias de imersão *in situ* foram de 0,01 $\mu\text{g L}^{-1}$ de arsênio inorgânico e 0,05 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Se(IV).

Resultados de desempenho do hidróxido férrico precipitado (precipitated ferrihydrite – PF) em um hidrogel para medida de oxiânions pela técnica DGT em soluções sintéticas foram apresentados por Luo e colaboradores (2010) para determinação de As(V), Se(VI), V(V) e Sb(V). Neste caso, diferentemente da maneira convencional da confecção do gel de hidróxido férrico produzida pela DGT Research Limited (Lancaster, Reino Unido), o hidróxido férrico foi obtido por meio da precipitação de íons de Fe(III) em géis de poliacrilamida. Os coeficientes de difusão foram determinados usando a câmara de difusão ($D_{As(V)} 5,2 \pm 0,3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $D_{Se(VI)} 6,1 \pm 0,3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $D_{V(V)} 6,5 \pm 0,3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $D_{Sb(V)} 5,4 \pm 0,3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$). Resultados foram obtidos com valores de força iônica entre 1 mmol L^{-1} a 100 mmol L^{-1} e pH entre 3,0 e 8,0. Os limites de detecção (LD) foram calculados baseados no tempo de imersão de um dia obtendo o LD_{PF} para As, Se, V e Sb de 0,10, 0,06, 0,02 e $0,02 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Já o LD_{SF} para As, Se, V e Sb de 0,16, 0,19, 0,05 e $0,13 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Esses valores foram menores que aqueles obtidos com discos preparados, usando uma suspensão de hidróxido férrico em poliacrilamida (método convencional, slurry ferrihydrite - SF), assim como a medida da capacidade de ligação também foi superior.

BENNETT e colaboradores (2011), avaliaram a mercapto-sílica como agente ligante para As(III) e Metsorb™ (Graver Technologies, Escócia) como agente ligante para a determinação do arsênio inorgânico total, usando a técnica DGT, permitindo assim que a especiação de arsênio inorgânico fosse determinada, obtendo-se a concentração do As(V) com base na diferença entre o As(T) e As(III) medidos. Essa abordagem para a especiação de arsênio inorgânico foi avaliada em pH de 3,5 a 8,5 e força iônica de $0,0001 \text{ mol L}^{-1}$ a $0,75 \text{ mol L}^{-1}$ em NaNO_3 . O efeito da força iônica sobre o acúmulo de As(III) na mercapto-sílica DGT foi quantitativa em toda a faixa de força iônica, com valores médios de razão entre a concentração obtida pela DGT e a concentração da solução (C_{DGT}/C_{SOL}) ficando entre 0,90 e 0,98. A razão entre a concentração obtida pela mercapto-sílica e a concentração da solução (C_{MSIL}/C_{SOL}) para a recuperação do As(III) na mercapto-sílica em pH 5,0 ficou em $0,81 \pm 0,07$, embora menor do que o esperado, mas dentro dos limites aceitáveis para um método de especiação *in situ*. A razão entre a concentração obtida pelo Metsorb e a concentração da solução ($C_{METSORB}/C_{SOL}$) para a recuperação do arsênio total no Metsorb em pH 5,0 ficou em $1,09 \pm 0,04$, ou seja, dentro dos limites aceitáveis para um método de especiação *in situ*. A capacidade de medida pela DGT para As(V)

utilizando o hidróxido férrico em amostra sintética contendo As(III) e As(V) em 0,01 mol L⁻¹ de NaNO₃ foi de 22 500 ng para As(III) e 31 500 ng para As(V).

Panther e colaboradores (2012) avaliaram a medida das espécies de alumínio (Al) dissolvido em água doce e água marinha usando Chelex-100 ou Metsorb (um agente ligante à base de dióxido de titânio) como adsorvente. Imersões DGT de massa vs tempo a pH 5,05 (espécies dominantes: Al³⁺ e [Al(OH)]²⁺) e 8,35 (espécie dominante: [Al(OH)₄]⁻¹) demonstraram absorção linear de alumínio com relação linear (R²) de 0,989 e 0,988, respectivamente para Metsorb. Imersões semelhantes de Chelex-DGT mostraram absorção linear em pH 5,05 (R²= 0,994); no entanto, a um pH de 8,35 a massa acumulada de alumínio era 40 % a 70% menor do que o previsto, sugerindo que a Chelex-100 não era adequada para medidas de alumínio em pH elevado. A medida por meio do Metsorb-DGT era independente do pH (5,0-8,5), e a força iônica (0,001 mol L⁻¹ a 0,700 mol L⁻¹ NaNO₃), enquanto que a medição Chelex-DGT só foi independente da força iônica no pH 5,0. No pH 8,4, a força iônica crescente levou à subestimação considerável (até 67 %) da concentração de alumínio. Imersões de Metsorb-DGT (até 4 dias) em solução de água doce sintética (pH 5,4 a 8,1) e em solução de água do mar sintética (pH 8,15) resultou em absorções de massa lineares, e a concentração medida pela técnica DGT foi concordante com a concentração da solução. Por outro lado, a imersão de Chelex-DGT em água do mar sintética e de água doce (pH ≥ 7,7, espécie dominante: [Al(OH)₄]⁻¹) resultaram numa diminuição em massa acumulada com o aumento do tempo de imersão. As avaliações de campo *in situ* em águas doces, estuarinas e marinhas confirmaram que as medidas por meio do Metsorb-DGT foram mais exatas do que com as medidas por meio da Chelex-DGT para a medida de alumínio dissolvido em águas ambientais típicas.

Um método DGT baseado no dióxido de titânio (Metsorb-DGT) foi avaliado para medida de As(V), V(V), Sb(V), Mo(VI), W(VI) e do fósforo reativo dissolvido (dissolved reactive phosphorus - DRP) em águas sintéticas por Panther e colaboradores (2013). Imersões DGT de massa vs tempo em pH 6,06 (0,01 mol L⁻¹ NaNO₃) demonstraram absorção linear de todos os analitos com R²=0,994. Os coeficientes de difusão medidos utilizando a câmara de difusão estavam em concordância razoável com os coeficientes de difusão medido utilizando os dispositivos DGT ($D_{Cel}/D_{DGT} = 0,82 - 1,10$), apesar de uma diferença sistemática ser aparente. O método Metsorb-DGT foi independente da força iônica (0,001 mol L⁻¹ a 0,700 mol L⁻¹ NaNO₃, pH 7,1) para a medida de todos os analitos ($C_{DGT}/C_{SOL} = 0,88$ a 1,11) e, com a exceção do V(V), o

método é independente do pH (3,98 a 8,24, 0,01 mol L⁻¹ NaNO₃), indicado por valores C_{DGT}/C_{SOL} na faixa de 0,88 a 1,13 para imersões de curto prazo (até 10 h). Para V(V) em pH 3,98, Metsorb-DGT subestimou a concentração da solução em 17 %, provavelmente devido à fraca ligação da espécie VO₂⁺. Os métodos Metsorb-DGT e hidróxido férrico-DGT foram comparados com a imersão dos dispositivos em água doce sintética (pH 7,2, condutividade 223 µS cm⁻¹) e água do mar sintética (pH 8,3, salinidade 34,6) por até quatro dias. Para água doce sintética, C_{DGT}/C_{SOL} valores entre 0,87 e 1,17 foram obtidos para todos os analitos medidos pelo método Metsorb-DGT durante o período de imersão. Para o método hidróxido férrico-DGT, valores da C_{DGT}/C_{SOL} entre 0,97 e 1,23 foram obtidos para As(V), V(V), W(VI) e DRP. No entanto, Mo e Sb(V) mostraram absorção reduzida e valores da C_{DGT}/C_{SOL} estavam na faixa de 0,18 a 1,14 e 0,39 a 0,98, respectivamente. Em imersões de água do mar sintética, Metsorb-DGT foi capaz de medir As(V), V(V), Sb(V), W(VI) e DRP por até 4 dias (C_{DGT}/C_{SOL} = 0,89 a 1,26). No entanto, este método não foi capaz de medir molibdênio para imersões maiores que 4 h (C_{DGT} = 0,27 a 0,72). Para hidróxido férrico-DGT, os valores da C_{DGT}/C_{SOL} ficaram na faixa entre 0,92 e 1,16 para As(V), V(V) e DRP, no entanto, Mo(VI), Sb(V) e W(VI) não puderam ser medidos com uma precisão de 15 % da concentração da solução (C_{DGT}/C_{SOL} = 0,02 a 0,83).

3.5 Caracterização dos pontos de amostragem

3.5.1 Córrego Furnas - bacia hidrográfica do Ribeira do Iguape, SP

O clima da região é tropical semiúmido. As temperaturas médias anuais oscilam entre 20 °C e 22 °C. No Alto Vale do Ribeira, as médias se alteram, com meses frios atingindo 4 °C e os meses quentes, 20 °C. As médias de precipitação pluviométrica anual da região ficam acima de 1 600 mm (FERREIRA, 2012).

A bacia hidrográfica do Ribeira de Iguape, designado também de Vale do Ribeira e Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos 11, Vale do Ribeira e Litoral Sul (UGRHI – 11) está localizada na região sul do estado de São Paulo e leste do estado do Paraná, entre as latitudes 23°50' e 25°30' ao Sul do Equador e longitudes 46°50' e 50°00' ao Oeste de Greenwich (Figura 7). Abrange uma área de aproximadamente 25 000 km², sendo distribuída entre os Estados de São Paulo e

Paraná, dos quais cerca de 17 000 km² estão no território paulista (COMITÊ DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIBEIRA DO IGUAPE, 2013).

Sua área de drenagem engloba 16 607 km² e abrange 23 municípios, sendo os maiores Registro, Cajataí, Iguape e Apiaí. Segundo o Comitê da Bacia Hidrográfica do Ribeira do Iguape e Litoral Sul (CBH-RB) os cursos d'água principais são: Rios Juquiá, Ribeira, Ribeira do Iguape, São Lourenço, Jacupiranga, Pardo, Una da Aldeia e Itariri e os reservatório encontrados na Bacia do Rio Ribeira são: Alecrim, Barra, França, Porto Raso, Salto de Iporanga e Serraria.

É nesta região do Estado de São Paulo que se localiza a Área de Proteção Ambiental da Serra do Mar, os Parques Estaduais do Alto do Ribeira e Jacupiranga, as Áreas de Proteção Ambiental de Cananéia-Iguape-Peruíbe e da Ilha Comprida e a Estação Ecológica da Juréia.



Figura 7. Localização das sub UGRHIS Baixo Ribeira e Ribeira do Iguape na UGRHI Ribeira/Litoral Sul, mostrando a divisão político-administrativa e áreas urbanas.

O Córrego Furnas fica próximo a Mina de Furnas. Hoje desativada, a mina estava localizada as margens do ribeirão Furnas, afluente do alto curso do rio Betari que, por sua vez, é afluente da margem esquerda do rio Ribeira à altura da cidade de Iporanga – SP (COTTA; REZENDE; PIOVANI, 2006).

Campanha e colaboradores (1986) sugerem três unidades litoestratigráficas principais para a região do Vale do Ribeira: Subgrupo Lageado, Formação Iporanga e

Formação Perau. A coluna litoestratigráficas para o Subgrupo Lageado segue a seguinte ordem das formações (da base para o topo): Betari, Bairro da Serra, Água Suja, Mina de Furnas, Serra da Boa Vista, Passa Vinte, Gorotuba (encontra-se o Gabro de Apiaí) e como seção-tipo pode ser indicado o trecho pertinente à estrada Apiaí a Iporanga, na região da Mineração Furnas (Figura 8).

Na região do Vale do Ribeira predominam gnaisses e migmatitos de idade arqueana, que têm sido descritos como embasamento (Complexo Cristalino), sobre os quais se dispõem sequências supracrustais do Grupo Açungui, depositadas no Proterozóico Médio-Superior. O Grupo Açungui está subdividido em formações: Setuva (basal), Capiru, Itaiacoca, Votuverava e Água Clara, Subgrupo Lageado, Complexo Perau e a Sequência Turvo-Cajati. As unidades litoestratigráficas que se apresentam mineralizadas estão no Complexo Perau e no Subgrupo Lageado (CUNHA, 2003).

Os depósitos chumbo-prata-zinco de Panelas, Rocha, Furnas e Barrinha, do Tipo Panelas, constituem mineralizações epigenéticas. Esses depósitos são caracterizados por veios e lentes com forte controle litoestrutural e discordantes em relação às rochas encaixantes (calcários e dolomitos) e hospedam-se no Subgrupo Lageado (Meso-Neoproterozóico). A mineralogia associada a estas jazidas é: galena, pirita, esfalerita, calcopirita e sulfossais de antimônio e arsênio subordinados. Os minerais acessórios são: arsenopirita, esfalerita rica em índio, estanita, sulfo-teluretos de prata, bournonita, tenantita, prata nativa, antimônio nativo e ouro (CUNHA, 2003; DARDENNE; SHOBENHAUS, 2001 apud FALEIROS, 2012). Os minerais de ganga são: calcita, dolomita, ankerita, quartzo, sericita e fluorita (DARDENNE; SCHOBENHAUS, 2001 apud CUNHA, 2003). Os veios mineralizados apresentam zanação mineralógica característica composta por uma zona rica em pirita nas bordas, esfalerita em zonas intermediárias e galena em porções centrais (FALEIROS, 2012).

O minério presente em Furnas apresenta em sua composição: galena, pirita e esfalerita, juntamente com a arsenopirita, calcopirita e estibinita (MORAES, 1997 apud COTTA; REZENDE; PIOVANI, 2006). A Figura 8 mostra a localização da Mina de Furnas (ponto azul), a qual pertence ao Subgrupo Lageado.

As jazidas do tipo Panelas foram responsáveis por cerca de 90 % de chumbo e prata produzidos no Vale do Ribeira até 1976 (DARDENNE; SHOBENHAUS, 2001 apud FALEIROS, 2012). As minas de Panelas, Furnas e Barrinha produziram 105 000 t, 13 000 t e 13 000 t de chumbo, respectivamente (FALEIROS, 2012).

Em 1996, foi realizado um estudo pela CETESB (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo) no Ribeirão do Iguape/SP, determinou níveis de arsênio que variavam entre $20 \mu\text{g L}^{-1}$ e $30 \mu\text{g L}^{-1}$, em águas empoçadas próximas aos rejeitos de mineração da Companhia Argentífera Furnas (CAF) e nos efluentes do Ribeirão Furnas (SANTOS, 2004).

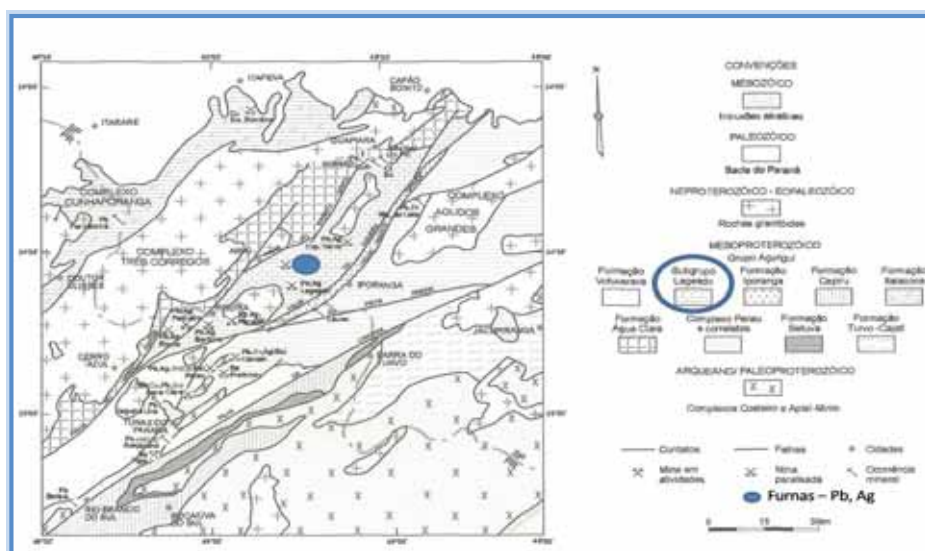


Figura 8. Geologia do Vale do Ribeira (Adaptado de CUNHA, 2003).

3.5.2 Ribeirão Claro - bacia hidrográfica do rio Corumbataí, SP

O Ribeirão Claro tem como contribuinte principal o ribeirão de mesmo nome e está situada na porção leste da bacia do Corumbataí, margeando a Floresta Estadual Edmundo Navarro de Andrade (FEENA) na cidade de Rio Claro. Sua área de drenagem corresponde a $281,48 \text{ km}^2$, representando $16,5 \%$ da bacia do rio Corumbataí (IPEF, 2002).

O clima da região é do tipo Aw (classificação de Köppen, 1948), ou seja, clima tropical chuvoso, com chuvas no verão e inverno seco. A temperatura média anual em quase todos os meses do ano é superior a $18 \text{ }^\circ\text{C}$, ultrapassando no mês mais quente $22 \text{ }^\circ\text{C}$. A média anual de chuva foi de $1\ 505 \text{ mm}$ nos últimos 21 anos (CONCEIÇÃO, 2000 apud CONCEIÇÃO; BONOTTO, 2006).

Segundo Koffler (1994), a bacia do rio Corumbataí é composta pelas formações Rio Claro, Pirambóia, Corumbataí e Irati. A formação Rio Claro é composta por arenitos, arenitos conglomeráticos e arenitos argilosos, restrito à região de Ipeúna. Litologicamente, a formação Corumbataí é constituída por argilitos, siltitos e folhelhos

arroxeados e marrom-avermelhados, às vezes esverdeados, com intercalações de arenitos, leitos carbonáticos e coquinhas (ZAINÉ, 1994).

A espessura da Formação Corumbataí é de 130 m na faixa aflorante, em território paulista. Na região de Rio Claro é admitida uma espessura máxima de 130 m, afinando para norte, chegando a 60 m nas proximidades das cidades de Leme e Pirassununga (LANDIM, 1970 apud ZAINÉ, 1994). A Figura 9 mostra a superposição local das unidades litoestratigráficas da bacia sedimentar do Paraná no centro da cidade de Rio Claro/SP.

Segundo o Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais – IPEF (2002), a bacia do rio Corumbataí é dividida nas seguintes sub-bacias (Figura 10): Alto Corumbataí (31801,68 ha); Passa-Cinco (52757,60 ha); Médio Corumbataí (29316,60 ha); Ribeirão Claro (28174,90 ha) e Baixo Corumbataí (28724,84 ha).

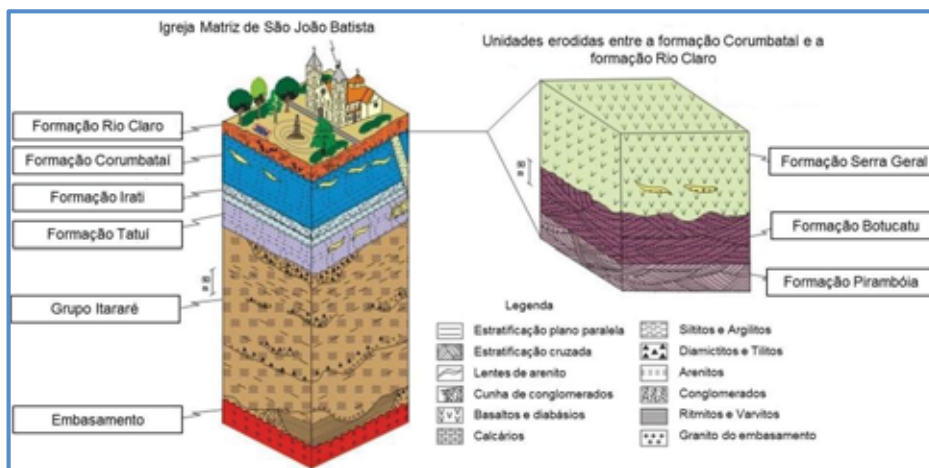


Figura 9. Unidades litoestratigráficas no centro da cidade de Rio Claro/SP (Adaptado de ZAINÉ; PERINOTTO, 1996).



Figura 10. Localização da sub-UGRHI rio Corumbataí na UGRHI Piracicaba-Campinas-Jundiaí, mostrando a divisão político-administrativa e áreas urbanas.

4. MATERIAIS

4.1 Equipamentos e acessórios

- Agitador magnético (Fisatom – modelo 752, Brasil).
- Agitador orbital (Hoeter Pharmacia Biotech – modelo PR70, USA).
- Balança analítica (Gehaka, Brasil)
- Câmara de difusão em acrílico, semelhante à proposta por Zhang e Davison (1999).
- Chapa de aquecimento (Tecnal, Te-018, Piracicaba).
- Dispositivos DGT (pistão e tampa), adquiridos da DGT Research Limited (Lancaster, Reino Unido).
- Eletrodo de Platina – modelo PT4805-S7/120 (Mettler-Toledo, Brasil)
- Espectrômetro de fluorescência atômica - AFS (PS Analytical, modelo 10.055 Millennium Excalibur, Inglaterra).
- Estufa de secagem e esterilização (Fanem, Brasil).
- Estufa de temperatura controlada (Tecnal - modelo Te-390, Brasil).
- Capela de fluxo laminar (Marconi, Brasil).
- Destilador de ácido (distillacid system, Berghof, Alemanha).
- Geladeira (Eletrolux, Brasil).
- Medidor de pH e condutividade (Jenway – modelo 430, Staffordshire, Reino Unido).
- Moinho micrométrico A 11 basic (IKA® - Werke GmbH & Co.KG).
- Papel filtro Qualy (J Prolab, Brasil).
- Paquímetro Digimess.
- Peneira de 140 mesh e 270 mesh.
- Pipetas automáticas (Gilson).
- Sistema de purificação de água Milli-Q resistividade 18,2 M Ω cm⁻¹ (Millipore, Bedford, EUA).
- Termômetros.
- Vidrarias de laboratório.

4.2 Reagentes e soluções

Em todos os experimentos realizados os reagentes utilizados foram de grau analítico:

- Ácido clorídrico (Merck, Alemanha);
- Ácido nítrico (Merck, Alemanha);
- Acrilamida ultrapura™ (Invitrogen, Japão);
- Agarose NA (Pharmacia Biotech AB, Canadá);
- Borohidreto de sódio (TCI America, Japão);
- Carbonato de sódio anidro (Ecibra, Brasil);
- Cloreto de sódio (Synth, Brasil);
- Fosfato de sódio monobásico monohidratado (Synth, Brasil);
- Hidrogenoarsenato de dissódio (Fluka AG);
- Hidróxido de sódio (Merck, Alemanha);
- Membrana filtro acetato de celulose (Sartorius Stedim Biotech Ltda);
- Nitrato de sódio (Synth, Brasil);
- Trióxido de arsênio (III) (Merck, Alemanha);
- Tioureia (Spectrum Chemical Mfg Corp, Canadá);
- Persulfato de amônio (Synth, Brasil);
- N, N'- metilenobisacrilamida ultrapura™ (Invitrogen, Japão);
- N, N, N', N'- tetrametiletenodiamina (TEMED-Merck, Alemanha);
- Nitrato férrico nona hidratado (Sigma-Aldrich, USA);
- Sulfato de sódio anidro (Cinética Química, Brasil).

A água usada no preparo das soluções foi purificada em sistema deionizador Milli-Q (Millipore, Brasil) com resistividade $18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ e o ácido clorídrico (HCl) usado foi purificado por destilação “subboiling”.

A solução de acrilamida ultrapura™ e N, N'- metilenobisacrilamida ultrapura™ 30 % (m/v) de 100 mL foram preparadas por meio da dissolução de 29 g de acrilamida ultrapura™ e 1 g de N, N'- metilenobisacrilamida ultrapura™ em 50 mL de água ultrapura. Em seguida, transferiu-se para um balão volumétrico e completou-se o volume com água ultrapura até 100 mL. A solução 15 % (m/v) acrilamida ultrapura™

e N, N'- metilenobisacrilamida ultrapura™ foi preparada pela diluição de 5 mL da solução de acrilamida ultrapura™ e N,N'- metilenobisacrilamida ultrapura™ 30 % (m/v) com 5 mL de água ultrapura. A solução 15 % (m/v) acrilamida ultrapura™ e N, N'- metilenobisacrilamida ultrapura™ é utilizada no preparo dos agentes ligantes: hidróxido férrico, gel de resina Amberlite IRA 410 e resina Amberlite IRA 910.

A Tabela 3 mostra as características dos agentes ligantes testados para determinação seletiva de As(V).

Tabela 3. Características dos agentes ligantes aniônicos.

Agente Ligante para As(V)	Descrição	Matriz	Grupo Funcional	Fabricante
^a Membrana DE81	Membrana de troca aniônica fracamente básica capacidade de troca total 1,7 µeq cm ⁻² (forma Cl ⁻¹)	celulose	dietilaminoetil	Whatman™ (Springfield Mill, UK)
^b Amberlite IRA 410 20 mesh a 25 mesh (600 µm a 750 µm)	Resina de troca aniônica fortemente básica capacidade de troca total 1,25 meq mL ⁻¹ (forma Cl ⁻¹)	estireno divinilbenzenoestireno (gel)	Benzildimetil (2-hidroxietil) amônio	Sigma-Aldrich® (St. Louis, EUA)
^c Amberlite IRA 910 20 mesh a 35 mesh (530 µm a 800 µm)	Resina de troca aniônica fortemente básica capacidade de troca total ≥ 1 meq mL ⁻¹ (forma Cl ⁻¹)	Divinilbenzenoestireno (macroreticular)	dimetiletanolamina	Sigma-Aldrich® (St. Louis, EUA)

^a(Adaptado de WHATMAN, 2011).

^{b,c}(Adaptado de SIGMA-ALDRICH, 2012).

A solução de persulfato de amônio ((NH₄)₂S₂O₈) 10 % (m/v) foi preparada por meio da dissolução de 0,1 g de persulfato de amônio em 1 mL de água ultrapura.

A solução padrão de 100 mg L⁻¹ As(III) foi preparada por dissolução de 0,0329 g de trióxido de arsênio (III) (As₂O₃) em 5 mL de hidróxido de sódio (NaOH) 1 mol L⁻¹ e acidificado com 10 mL de HCl 1 mol L⁻¹. A mistura foi transferida para um balão volumétrico de 250 mL e o volume ajustado com água ultrapura. A solução intermediária de 1000 µg L⁻¹ As(III) foi preparada pela diluição de 1 mL da solução padrão de 100 mg L⁻¹ em 100 mL de água ultrapura.

A solução padrão de As(V) 1 000 mg L⁻¹ foi preparada por dissolução de 0,416 g de hidrogenoarsenato de dissódio (Na₂HAsO₄.7H₂O) em 10 mL de HCl 1 mol L⁻¹. A mistura foi transferida para um balão volumétrico de 100 mL e o volume ajustado com água ultrapura. A solução intermediária de 1 000 µg L⁻¹ As(V) foi preparada pela diluição de 0,05 mL da solução padrão 1 000 mg L⁻¹ em 50 mL de água ultrapura.

5. MÉTODOS

5.1 Controle de contaminação externa

Os recipientes e os dispositivos DGT (tampa e pistão) foram deixados em contato com solução de ácido nítrico (HNO₃) 20 % (v/v) por, no mínimo, 3 h, lavando-os três vezes com água desionizada e sete vezes com água ultrapura e levados ao fluxo laminar para secar. As soluções utilizadas neste estudo foram armazenadas em recipiente plástico descontaminado, garantindo assim, superfícies livres de contaminação.

5.2 Preparo da membrana filtro acetato de celulose

A membrana filtro acetato de celulose (Figura 11) utilizada neste trabalho é encontrada na forma de discos de 2,5 cm de diâmetro e apresenta porosidade de 0,45 µm e espessura entre 115 µm e 145 µm (Sartorius Stedim Biotech Ltda.).

Primeiramente, os discos de acetato de celulose foram descontaminados por meio da imersão total dos mesmos em solução de HCl 1 mol L⁻¹ por 24 h. Em seguida,

os discos foram lavados com água ultrapura até o pH da solução de lavagem ficar entre 5,0 e 7,0.

Após esse procedimento, os discos foram armazenados na geladeira em recipiente fechado contendo água ultrapura a 4 °C.

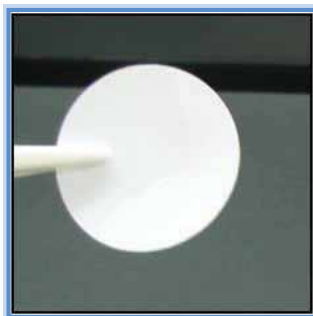


Figura 11. Membrana filtro acetato de celulose (2,5 cm de diâmetro) após descontaminação e lavagem.

A membrana filtro acetato de celulose somente foi acondicionada em cloreto de sódio (NaCl) 0,015 mol L⁻¹ por 24 h, antes do procedimento de imersão ser realizado.

5.3 Preparo do agente difusivo

Os géis de agarose NA (Pharmacia Biotech AB, Canadá) foram preparados com composição de 1,5 % (m/v) pela adição de 0,375 g de agarose em 25 mL de água ultrapura em ebulição, com agitação constante, por 15 min (Figura 12a). Transferiu-se a mistura para um tubo falcon® e o volume ajustado para 25 mL. Utilizando-se de uma seringa, a solução de agarose foi injetada entre duas placas de vidro contendo espaçadores de 0,8 mm de espessura. A Figura 12b mostra as duas placas de vidro contendo agarose. O sistema placa de vidro e agarose ficaram em repouso por 1 h em temperatura ambiente na capela de fluxo laminar. Após esse tempo, uma das placas de vidro foi removida e procedeu-se o corte do gel de agarose em discos de 2,5 cm de diâmetro.

Os géis de agarose foram armazenados na geladeira a 4 °C em recipiente fechado contendo água ultrapura. A espessura dos discos de agarose foi medida com um paquímetro Digimess e os valores encontrados foram $0,80 \pm 0,05$ mm (n=5).

O gel difusivo de agarose somente foi acondicionado em NaCl 0,015 mol L⁻¹ por 24 h antes de ser utilizado para que o mesmo equilibrasse na mesma força iônica na qual o experimento seria realizado, pois no momento da imersão o gel difusivo deve

estar com a mesma força iônica da solução para que não ocorra alteração na velocidade de difusão do analito.

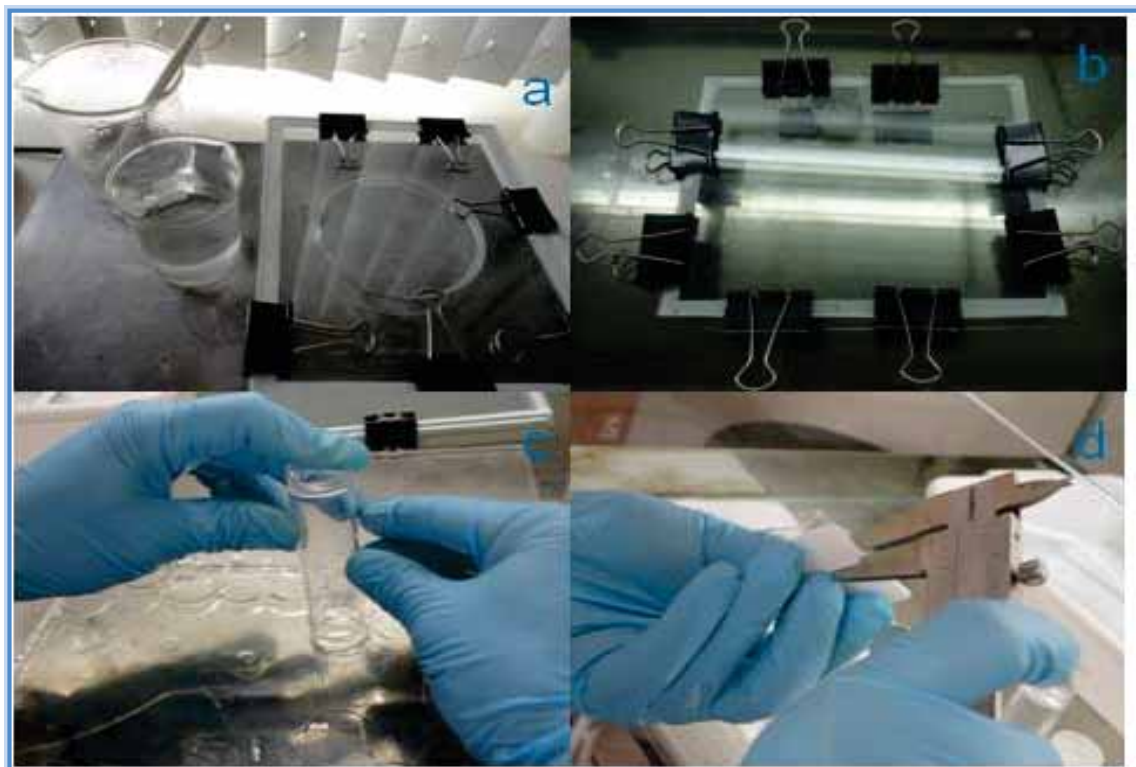


Figura 12. Preparo do gel difusivo de agarose - a) dissolução; b) placa de vidro contendo agarose; c) corte dos discos; d) medida da espessura.

5.4 Preparo do agente ligante para determinação de As(V)

5.4.1 Resinas Amberlite IRA 410 e Amberlite IRA 910

Foram testadas duas resinas de troca aniônica fortemente básica, a Amberlite IRA 410 e a Amberlite IRA 910. O procedimento de preparo para ambas está descrito abaixo.

A resina foi moída a seco em moinho micrométrico do tipo faca. Para cada moagem, a massa de resina colocada no moinho era de 10 g. Posteriormente a resina moída foi peneirada, para separar as partículas de tamanho entre 140 mesh e 270 mesh, pois esse intervalo de tamanho de partícula proporciona uma mistura homogênea e a resina não precipita durante o preparo do gel (agente ligante).

Foram colocados 10 g da resina moída e peneirada em contato direto com 100 mL de HCl 1 mol L⁻¹ por 30 min, para a descontaminação da mesma. Após esse

contato, a resina foi filtrada e lavada com água ultrapura por quatro vezes, até a água de lavagem apresentar pH 5,0. Após esse procedimento, a resina foi seca em estufa a 50 °C por 8 h.

Para o preparo do gel de resina Amberlite IRA 410 e 910, foram colocados 3 g da resina em 10 mL da solução de acrilamida ultrapura™ e N, N'-metilenobisacrilamida 15 % (v/v), 60 µL da solução de persulfato de amônio (iniciador da reação de polimerização) 10 % (m/v) e 15 µL de N, N, N', N'-tetrametiletilenodiamina (TEMED, catalisador da reação). Com o auxílio de um dosador, colocou-se a mistura entre duas placas de vidro contendo o espaçador de $0,52 \pm 0,05$ mm (Figura 13a). O sistema ficou em repouso por 10 min (Figura 13b) e 1,5 h em estufa a 50 °C.

Para a remoção do gel de resina, retirou-se uma das placas de vidro e o gel (Figura 13c) foi lavado com água ultrapura por cinco vezes. Após a lavagem procedeu-se o corte do gel de resina em discos de 2,5 cm de diâmetro (Figura 13d).

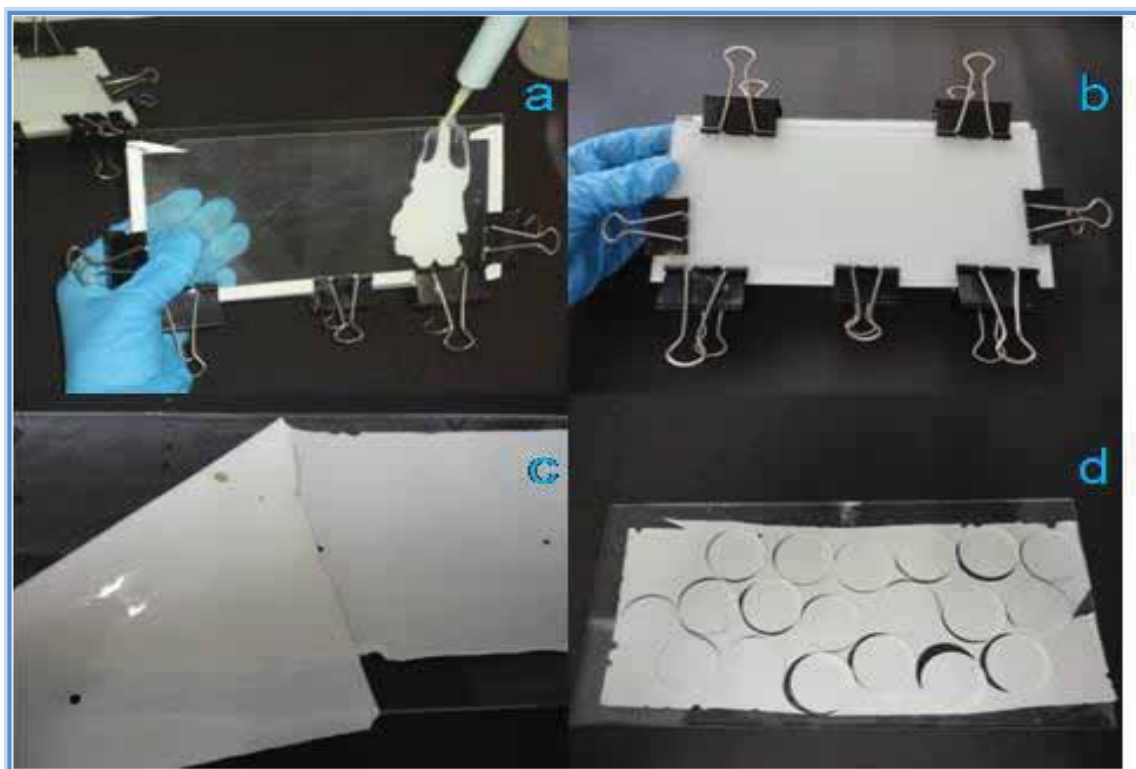


Figura 13. Preparo do gel de resina a) mistura sendo colocada entre as placas de vidro; b) placa de vidro contendo o gel de resina; c) gel; d) discos.

Os discos de géis de resina foram armazenados na geladeira a 4 °C em recipiente plástico fechado contendo água ultrapura. A espessura dos discos de resina

foi medida com um paquímetro Digimess e os valores médios encontrados foram $0,60 \pm 0,05$ mm ($n=5$).

5.4.2 – Membrana DE81 Whatman™

A membrana DE81 (Figura 14), testada para determinação de As(V), foi descontaminada por meio da imersão total em solução de HCl $1,2 \text{ mol L}^{-1}$ por 24 h. Em seguida, as membranas foram lavadas com água ultrapura, até o pH da solução de lavagem ficar entre 5,0 e 7,0.

Após esse procedimento, as membranas foram armazenadas em recipiente fechado contendo água ultrapura na geladeira à $4 \text{ }^\circ\text{C}$.



Figura 14. Membrana DE81 (2,5 cm de diâmetro) após descontaminação e lavagem.

5.5 Preparo do agente ligante para determinação de arsênio total

Para a determinação de arsênio total utilizou-se o hidróxido férrico, o qual foi preparado conforme o procedimento apresentado por Zhang e colaboradores (1998). Uma solução de íons Fe(III) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foi preparada dissolvendo-se 8 g de nitrato férrico nonahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) em 100 mL de água ultrapura, sob agitação constante até completa dissolução do sal. Transferiu-se para um balão volumétrico e o volume foi ajustado para 200 mL, com água ultrapura. Em seguida, adicionou-se gradualmente a solução com NaOH 1 mol L^{-1} até o pH 7,0 (Figura 15a). O líquido sobrenadante foi removido após a solução ficar em repouso até a completa precipitação dos íons Fe(III). O precipitado foi lavado com água ultrapura e filtrado, esse procedimento foi repetido por três vezes. O hidróxido férrico (Figura 15b), pasta resultante composta por íons Fe(III), foi armazenada no escuro a $4 \text{ }^\circ\text{C}$.

Para o preparo do gel de hidróxido férrico, foram colocados 2 g do hidróxido férrico em 10 mL da solução de acrilamida/bis-acrilamida 15 % (v/v), $60 \text{ } \mu\text{L}$ da solução

de persulfato de amônio 10 % (m/v) e 15 μL de TEMED. Com o auxílio de um dosador, colocou-se a mistura entre duas placas de vidro contendo o espaçador de $0,52 \pm 0,05$ mm. O sistema ficou em repouso por 10 min (Figura 15c) e 1,5 h em estufa a $50\text{ }^\circ\text{C}$.

Para a remoção do gel, retirou-se uma das placas de vidro e o gel foi lavado com água ultrapura por cinco vezes. Após, procedeu-se o corte do gel de hidróxido férrico em discos de 2,5 cm de diâmetro (Figura 15d).

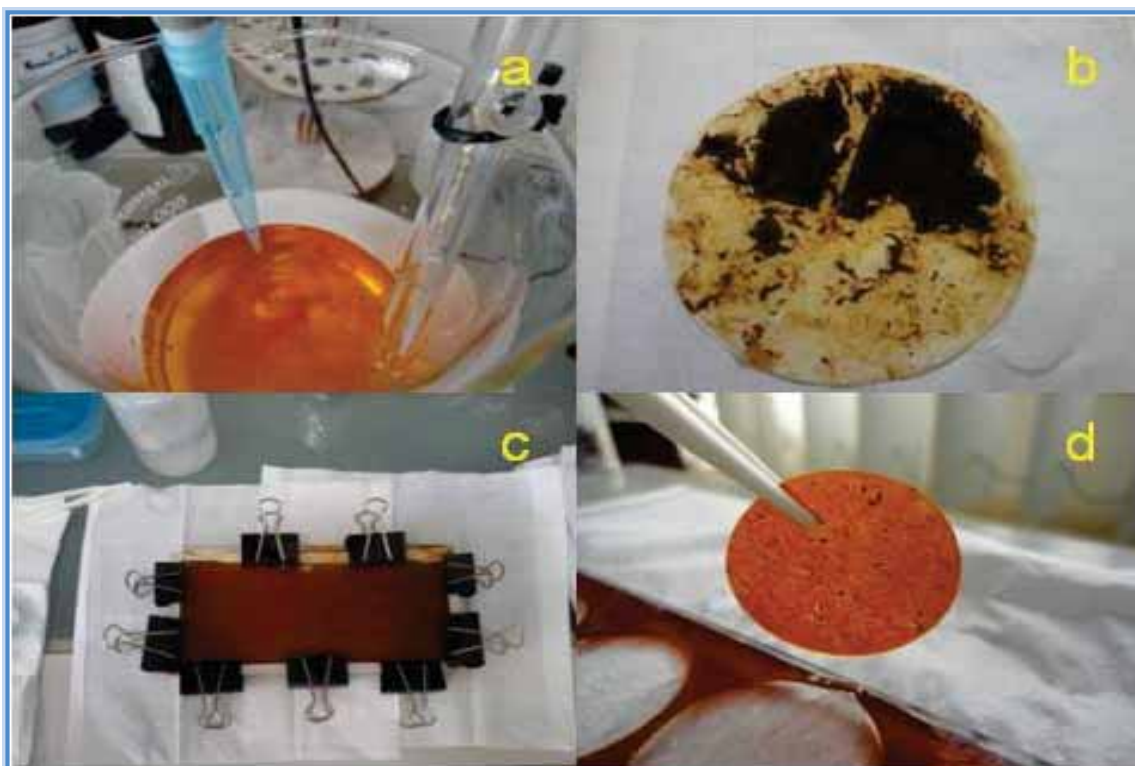


Figura 15. Preparo do gel de hidróxido férrico - a) Adição de $\text{NaOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$ b) pasta; c) placa de vidro contendo a hidróxido férrico; d) disco.

Os géis de hidróxido férrico foram armazenados em geladeira a $4\text{ }^\circ\text{C}$, em recipiente plástico fechada contendo água ultrapura. A espessura dos discos de resina foi medida com um paquímetro Digimess e os valores médios encontrados foram $0,60 \pm 0,05$ mm ($n=5$).

Após esse procedimento, os géis de hidróxido férrico foram armazenados em recipiente fechado contendo água ultrapura na geladeira a $4\text{ }^\circ\text{C}$.

5.6 Montagem dos dispositivos DGT

Os dispositivos DGT (DGT Research Limited. Lancaster, UK) são montados como descrito a seguir.

Sobre o pistão de 2,5 cm de diâmetro, coloca-se na sequência, o agente ligante, com a sua superfície que possui maior concentração de resina (superfície mais rugosa) para cima, de modo que esta fique em contato com o agente difusivo (gel de agarose de $0,8 \pm 0,05$ mm de espessura) e, por cima deste a membrana filtro acetato de celulose. Finalmente, a tampa do pistão é ajustada sobre as três camadas, ficando com uma janela de 2,0 cm de diâmetro para permitir a difusão dos íons (Figura 16).

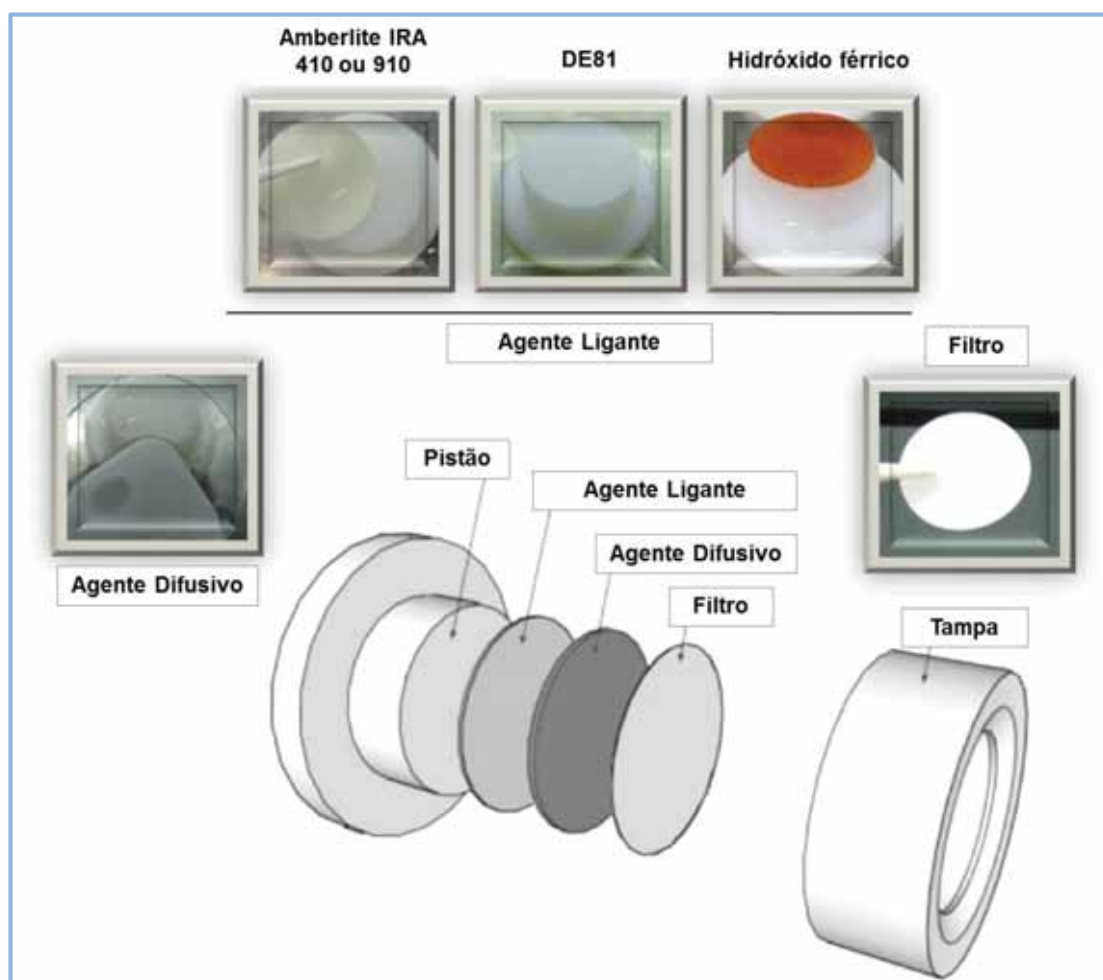


Figura 16. Montagem do dispositivo DGT (Adaptado de BENNETT et al., 2011).

5.7 Eluição

O procedimento de eluição tem como objetivo remover o analito do agente ligante através do contato com ácido e agitação. Este procedimento foi adaptado de acordo com Davison e Zhang (1994) e Panther e colaboradores (2008) para a membrana DE81, resina Amberlite IRA 410 e Amberlite IRA 910, e para o gel de hidróxido férrico foi adaptado de Panther e colaboradores (2008).

A remoção do arsênio dos agentes ligantes foi feita por meio do processo de eluição. Foi adicionado 2 mL de HCl 1,2 mol L⁻¹ para DE81 e 4 mL de HCl 1,2 mol L⁻¹ para os demais agentes ligantes (Amberlite IRA 410, Amberlite IRA 910 e gel de hidróxido férrico) em um tubo de polipropileno de 15 mL contendo um disco de cada agente ligante. Os tubos foram agitados no agitador orbital (Hoeter Pharmacia Biotech – modelo PR70, USA) por um período de 24 h. O ácido clorídrico foi utilizado no processo de eluição porque a quantificação do arsênio foi realizada pelo acoplamento da geração de hidretos com a espectrometria de fluorescência atômica. O volume de HCl, usado para remoção do arsênio da membrana DE81, foi suficiente para que a membrana ficasse totalmente imersa no HCl. No entanto, para a remoção do arsênio do disco de resina Amberlite IRA 410 e Amberlite IRA 910 foram necessários 4 mL do HCl para que o disco ficasse totalmente imerso no HCl.

A concentração de As(V) e As(T) nas soluções eluídas, foram determinadas por espectrometria de fluorescência atômica com geração de hidretos (HG-AFS). Conhecendo-se as concentrações e os volumes das soluções de imersão e do eluído foi possível calcular as massas de As(V) e As(T) pela **equação 6**.

$$M = C.V \tag{6}$$

Sendo:

M = Massa do analito na solução

C = Concentração da solução

V = Volume da solução

5.8 Retenção e fator de eluição do disco de resina Amberlite IRA 910

Para determinar a retenção do As(V) pelo disco de resina Amberlite IRA 910 foram preparadas três soluções de 250 mL, com concentração de As(V) de 52,88 µg L⁻¹, 11,64 µg L⁻¹ e 1,96 µg L⁻¹ com pH 5,6 ajustado com NaOH 1 mol L⁻¹ e força iônica de 0,015 mol L⁻¹ de NaCl. Cada solução foi transferida para um recipiente de plástico contendo um agitador magnético. As soluções foram levadas à estufa de temperatura controlada por 24 h a 23 ± 1 °C, para que ocorresse a adsorção do As(V) na parte interna do recipiente e equilíbrio da temperatura. Foram retiradas alíquotas de cada solução para determinar a concentração inicial. Em cada solução foram imersos dois discos de resina Amberlite IRA 910. As soluções ficaram sob agitação durante 5 h.

Após esse tempo os discos foram eluídos seguindo o procedimento descrito no item 5.7 e uma alíquota de 8,4 mL foi retirada da solução para determinar a concentração final. A concentração de As(V) foi determinada nas alíquotas e no eluído.

Segundo Zhang e Davison (1995), sabendo-se o valor da massa de arsênio nas soluções do eluído e de imersão, calcula-se o fator de eluição (f_e) conforme a **equação 7**.

$$f_e = M_e M_r^{-1} \quad (7)$$

Sendo:

M_e = massa eluída, refere-se ao analito removido do agente ligante ou do gel difusivo pelo procedimento de eluição.

M_r = massa retida, refere-se à diferença entre a massa do analito antes e depois da imersão do agente ligante ou do gel difusivo.

Segundo Chabani e Bensmaili (2005), a concentração dos íons retidos (q_t) pelo adsorvente pode ser encontrada pela **equação 8**.

$$q_t = (C_i - C_f) V m^{-1} \quad (8)$$

Sendo:

q_t = quantidade de íons retidos no adsorvente (ng g^{-1})

C_i = concentração da solução inicial (ng mL^{-1})

C_f = concentração da solução final (ng mL^{-1})

V = volume da solução (mL)

m = massa da resina (g)

5.9 Coeficiente de difusão

Para a determinação do $D_{\text{As(V)}}$ e $D_{\text{As(III)}}$ no gel difusivo agarose utilizou-se a câmara de difusão semelhante à usada por Zhang e Davison (1999). Uma câmara foi construída inteiramente de acrílico com dois compartimentos com capacidade de 80 mL cada um. Os compartimentos são separados por duas placas de acrílico cada um contendo um orifício de 1,5 cm de diâmetro, sendo uma fixa (lado A) e outro móvel (lado B).

Duas soluções A e B, com mesmo valor de força iônica $0,015 \text{ mol L}^{-1}$ e pH 5,0 foram preparadas, sendo que na solução B havia 5 mg L^{-1} de arsênio.

Entre as duas placas, foram colocados o agente difusivo gel de agarose e a membrana filtro acetato de celulose, ficando assim, uma área de $1,77 \text{ cm}^2$ exposta aos dois compartimentos. No lado A foi colocado 72 mL da solução A e no outro compartimento 72 mL da solução B simultaneamente, mantendo-se ambas as soluções sob agitação constante (Figura 17). Alíquotas de 1 mL foram retiradas dos dois compartimentos a cada 5 min até 30 min, depois de 10 em 10 min até 1 h e de 15 em 15 min até 2 h. A cada alíquota retirada, a temperatura era medida e as alíquotas da solução A foram preservadas em $\text{HCl } 1,2 \text{ mol L}^{-1}$ e as alíquotas da solução B descartadas. As alíquotas seguiram para a determinação da concentração de arsênio.

Sabendo-se o valor da temperatura da solução, da massa dos íons que passa pelo agente difusivo, da espessura, da área de exposição dos agentes difusivos e a concentração dos íons na solução B, determinou-se o coeficiente de difusão (D) do As(V) de acordo com a equação 5 como descrito no item 3.4 (Revisão da Literatura).

Esse procedimento foi realizado individualmente para a determinação do $D_{\text{As(V)}}$ utilizando o NaCl e o NaNO_3 para a força iônica citada. E da mesma maneira procedeu-se para a determinação do $D_{\text{As(III)}}$.



Figura 17. Câmara de difusão usada para a determinação do $D_{\text{As(V)}}$.

5.10 Imersão

Foram preparados 2 L de solução de trabalho contendo $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de As(V) com pH 5,5 e força iônica de $0,015 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl .

A solução de trabalho foi transferida para um recipiente plástico e acrescentaram-se as presilhas de suporte para os dispositivos DGT e os dispositivos (tampa e pistão). Em seguida, o recipiente foi levado à estufa de temperatura controlada por 24 h a 23 ± 1 °C. Em seguida, sete dispositivos DGT foram montados com o disco de resina Amberlite IRA 910, gel difusivo de agarose e membrana filtro acetato de celulose conforme mostra a Figura 18.



Figura 18. Dispositivo DGT contendo o disco de resina Amberlite IRA 910, gel difusivo de agarose e membrana filtro acetato de celulose.

Após a montagem dos dispositivos, os mesmos foram colocados nas presilhas (Figura 19a) e imersos na solução de trabalho (Figura 19b) e levadas à estufa de temperatura controlada a 23 ± 1 °C. A retirada de cada dispositivo foi feita após 2, 4, 6, 8, 10, 12 e 24 h.

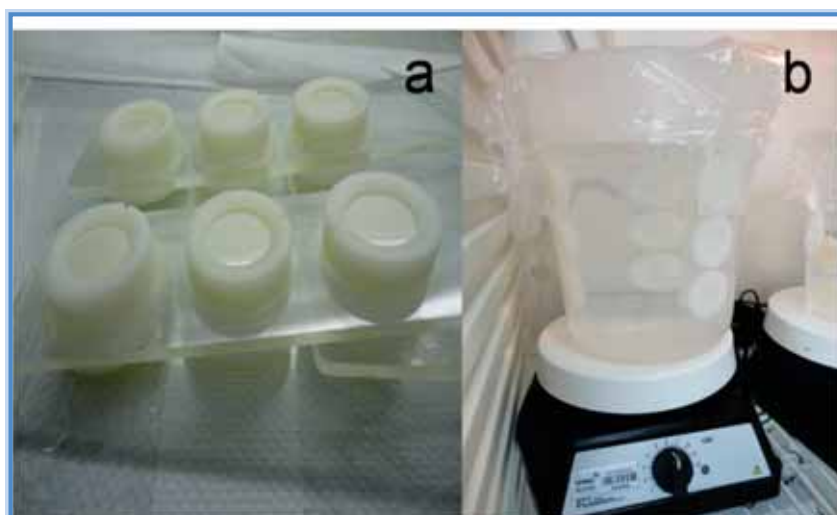


Figura 19. Dispositivos DGT montados e colocados nas presilhas, b) Imersão dos dispositivos DGT.

O disco de resina retirado de cada dispositivo seguiu o procedimento de eluição descrito no item 5.7. Foram retiradas alíquotas antes (alíquotas iniciais) e depois (alíquotas finais) da solução de imersão dos dispositivos para determinação da concentração de As(V).

5.11 Efeito do pH na retenção do As(V)

Para analisar o efeito do pH na retenção do As(V) pelo disco de resina Amberlite IRA 910 prepararam-se quatro soluções de 1 L com concentração de As(V) $55 \mu\text{g L}^{-1}$ e força iônica de $0,015 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl, com valores de pH de 3, 5, 7 e 9, respectivamente. Para o ajuste do pH foram utilizadas soluções de HCl 1 mol L^{-1} e NaOH 1 mol L^{-1} .

Cada solução foi transferida para um recipiente plástico e acrescentaram-se as presilhas de suporte para os dispositivos DGT e os dispositivos DGT (tampa e pistão). Em seguida, o recipiente foi levado à estufa de temperatura controlada por 24 h a $23 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. Depois de transcorridas 24 h, três dispositivos DGT foram montados com o disco de resina Amberlite IRA 910, gel difusivo de agarose e membrana filtro acetato de celulose, encaixada nas presilhas e imersa em cada solução. Novamente, os recipientes contendo as soluções foram levados à estufa de temperatura controlada a $23 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ por 6 h.

Após este tempo de imersão, os dispositivos foram retirados das soluções ao mesmo tempo e desmontados. Os discos de resina Amberlite IRA 910 passaram pelo procedimento de eluição conforme o item 5.7 e a concentração de As(V) no eluído, nas alíquotas da solução inicial e final foi determinada.

5.12 Efeito da força iônica na retenção do As(V)

Para analisar o efeito da força iônica na retenção do As(V) no disco de resina Amberlite IRA 910 prepararam-se cinco soluções de 1,25 L com concentração de As(V) $50 \mu\text{g L}^{-1}$ e pH 5,8, com valores de força iônica de 0,001, 0,01, 0,015, 0,05 e 0,1 mol L^{-1} , respectivamente. A solução de NaCl 2 mol L^{-1} foi utilizada para o ajuste da força iônica.

As soluções foram transferidas para um recipiente de polipropileno e acrescentaram-se as presilhas de suporte para os dispositivos DGT e os dispositivos DGT (tampa e pistão). Em seguida, o recipiente foi levado à estufa de temperatura controlada por 24 h a $23 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. Foram montados três dispositivos DGT com disco de resina Amberlite IRA 910, gel difusivo de agarose e membrana filtro acetato de celulose. Os dispositivos montados foram encaixados nas presilhas e imersos em

cada solução. Novamente, os recipientes contendo as soluções foram levados à estufa de temperatura controlada a 23 ± 1 °C por 8 h.

Após este tempo de imersão, os dispositivos foram retirados das soluções ao mesmo tempo e desmontados. Os discos de resina Amberlite IRA 910 passaram pelo procedimento de eluição conforme o item 5.7 e a concentração de As(V) no eluído, nas alíquotas da solução inicial e final foi determinada.

5.13 Interferência de ânions na retenção do As(V)

A interferência de ânions na retenção de As(V) usando o disco de resina Amberlite IRA 910 foi avaliado separadamente em soluções contendo os ânions: carbonato (CO_3^{2-}), fosfato (PO_4^{3-}), nitrato (NO_3^-) e sulfato (SO_4^{2-}).

Foram preparadas quatro soluções de 1 L contendo $20 \mu\text{g L}^{-1}$ de As(V), pH 5,6 e força iônica de $0,015 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl. Em cada solução havia $3,33 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de carbonato (CaCO_3 – carbonato de cálcio), $2,11 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de hidrogenofosfato (Na_2HPO_4 - hidrogenofosfato de sódio), $3,23 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (NaNO_3 - nitrato de sódio) e $2,08 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (Na_2SO_4 - sulfato de sódio), respectivamente. Em seguida, os recipientes foram levados à estufa de temperatura controlada por 24 h a 23 ± 1 °C.

Em seguida, três dispositivos DGT foram montados com o disco de resina Amberlite IRA 910, gel difusivo de agarose e membrana filtro acetato de celulose. Os dispositivos montados foram encaixados nas presilhas e imersos em cada solução. Os recipientes contendo as soluções foram levados à estufa de temperatura controlada a 23 ± 1 °C por 8 h.

Após este tempo de imersão, os dispositivos foram retirados das soluções ao mesmo tempo e desmontados. Os discos de resina Amberlite IRA 910 passaram pelo procedimento de eluição conforme o item 5.7 e a concentração de As(V) no eluído, nas alíquotas da solução inicial e final foi determinada.

5.14 Análise de especiação de arsênio inorgânico

Para a análise de especiação de arsênio inorgânico pela DGT foram preparadas sete soluções sintéticas de 2 L com força iônica de $0,015 \text{ mol L}^{-1}$ NaCl e

pH 5,5 contendo concentrações diferentes de As(III) e As(V) conforme mostra a Tabela 4.

Tabela 4. Concentração de As(III) e As(V) nas diferentes soluções para análise de especiação de arsênio inorgânico pela DGT.

Solução	[As(III)] $\mu\text{g L}^{-1}$	[As(V)] $\mu\text{g L}^{-1}$
1	15	12
2	12	15
3	14	13
4	27	não adicionado
5	não adicionado	27
6	60	não adicionado
7	30	30

Cada solução foi transferida para um recipiente plástico e acrescentaram-se as presilhas de suporte para os dispositivos DGT e os dispositivos (tampa e pistão). Em seguida, os recipientes foram levados à estufa de temperatura controlada por 24 h a 23 ± 1 °C. Após este tempo, retiraram-se os recipientes da estufa de temperatura controlada.

Foram montados três dispositivos DGT com o disco de resina Amberlite IRA 910, gel difusivo de agarose e membrana filtro acetato de celulose e três dispositivos DGT montados com gel de hidróxido férrico, gel difusivo de agarose e membrana filtro acetato de celulose (Figura 20). Os dispositivos foram encaixados nas presilhas e imersos nas soluções e os recipientes foram levados à estufa de temperatura controlada a 23 ± 1 °C. Após 8 h de imersão, os dispositivos foram retirados das soluções ao mesmo tempo e desmontados. Os discos de resina Amberlite IRA 910 e hidróxido férrico passaram pelo procedimento de eluição conforme o item 5.7. A concentração de As(V) foi determinada no eluído do disco de resina Amberlite IRA 910 e a concentração de arsênio total, no eluído do hidróxido férrico. Foram retiradas alíquotas antes (alíquotas iniciais) e depois (alíquotas finais) da imersão dos dispositivos para determinação das concentrações.

A pré-redução do As(V) no eluído, na alíquota inicial e a na alíquota final foi feita com tioureia $0,04 \text{ mol L}^{-1}$, com no mínimo de 2 h antes da determinação da concentração de arsênio no espectrômetro de fluorescência atômica.



Figura 20. Montagem dos dispositivos para análise de especiação de arsênio inorgânico.

5.15 Imersão em laboratório de dispositivos DGT em amostra de água do Córrego Furnas – bacia do rio Ribeira do Iguape (SP)

5.15.1 Coleta e preservação das amostras

Foram utilizadas garrafas de água mineral de politereftalato de etileno (PET) de 6 L. As garrafas foram esvaziadas e lavadas com água ultrapura no laboratório. No local de coleta, as garrafas foram lavadas com água do córrego e a amostra de água coletada.

O procedimento de coleta foi realizado para os pontos 1 e 2. O ponto 1 (Figura 21a) localiza-se a montante (coordenadas: 24°32'09,89 S e 48°43'26,54" W) e o ponto 2 (Figura 21b) a jusante (coordenadas: 24°32'08,28" S e 48°43'12,26" W) do Córrego Furnas – bacia do rio Ribeira do Iguape, próximo a uma lagoa de decantação.

Para a determinação do arsênio total dissolvido, 30 mL de água do Córrego Furnas foram filtrados em filtro 0,45 μm e acrescentado 20 mL de HCl 3 mol L⁻¹. A concentração final da amostra preservada foi 1,2 mol L⁻¹ de HCl. Esta concentração de HCl usada foi escolhida devido a posterior determinação por meio da HG-AFS. Este procedimento foi realizado para os dois pontos de coleta. A amostra preservada foi pré-reduzida com tioureia, com no mínimo de 2 h antes da quantificação do arsênio total dissolvido. A pré-redução com tioureia aqui usada foi baseada no estudo de Uggerud e Lund (1995). Eles obtiveram 46 % da intensidade do sinal para determinação de arsênio sem a pré-redução com tioureia e de 97 % a 103 % da intensidade do sinal para determinação de arsênio usando a pré-redução com tioureia.

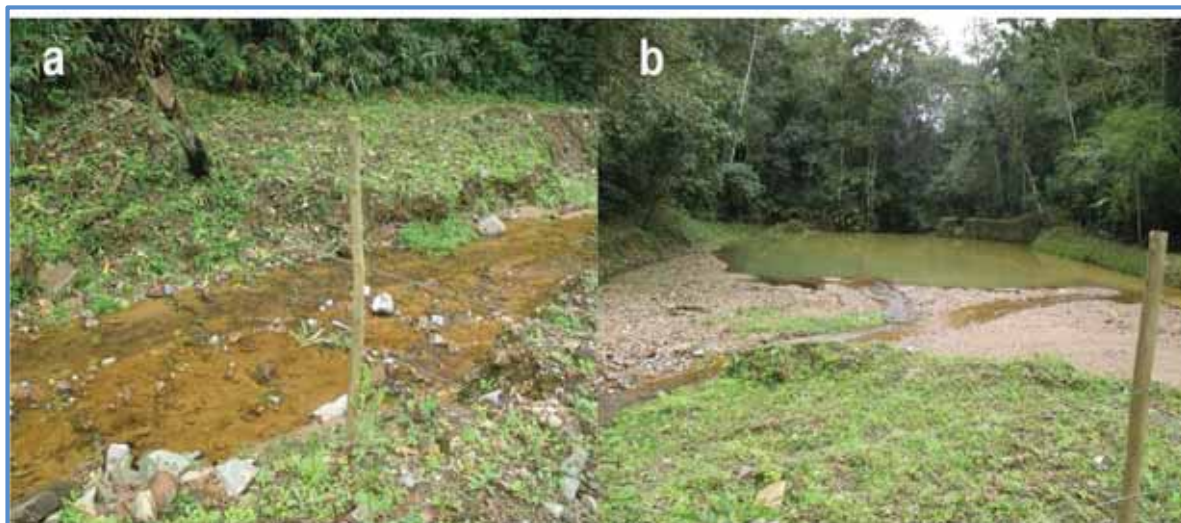


Figura 21. Pontos de coleta - a) Ponto 1 - montante; b) Ponto 2 – jusante.

5.15.2 Imersão

O procedimento descrito a seguir foi realizado para a amostra dos pontos 1 e 2, em recipientes separados. Para a análise de especiação de arsênio inorgânico realizada com a amostra de água do ponto 1, foram preparados 1,8 L de solução contendo $5,56 \mu\text{g L}^{-1}$ de As(III) e $5,56 \mu\text{g L}^{-1}$ de As(V). A solução foi transferida para um recipiente de polipropileno contendo os dispositivos e as presilhas (Figura 22) e levados à estufa de temperatura controlada por 24 h a $23 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$.

Após esse tempo, procedeu-se a montagem e imersão dos dispositivos DGT por 6 h como descrito no item 5.14. A condutividade e o pH foram medidos antes da adição de arsênio.

Após a imersão, os dispositivos foram retirados das soluções ao mesmo tempo e desmontados. Os discos de resina Amberlite IRA 910 e os discos de hidróxido férrico passaram pelo procedimento de eluição conforme o item 5.7. A condutividade, o pH, a temperatura e o Eh foram medidos após a adição de arsênio e antes da imersão, 2 h e 4 h depois do início da imersão e no término da imersão.

A concentração de As(V) foi determinada no eluído do disco de resina Amberlite IRA 910 e a concentração de arsênio total, no eluído do gel de hidróxido férrico. Foram retiradas alíquotas antes (alíquotas iniciais) e alíquotas depois (alíquotas finais) da imersão dos dispositivos para determinação da concentração de arsênio. O eluído, a

alíquota inicial e a alíquota final foram pré-reduzidos com tiourea $0,04 \text{ mol L}^{-1}$, com no mínimo de 2 h antes da determinação da concentração de arsênio.



Figura 22. Dispositivos (tapa e pistão) e presilhas imersos na amostra de água do Córrego Furnas após as 24 h na estufa de temperatura controlada.

5.16 Imersão em laboratório de dispositivos DGT em amostra de água do Ribeirão Claro – bacia do rio Corumbataí (SP)

5.16.1 Coleta

Foram utilizados galões de politereftalato de etileno (PET) de 5 L. Os galões foram lavados com água ultrapura no laboratório. No local de coleta, os galões foram lavados com água do Ribeirão Claro, e a amostra de água coletada. O procedimento de coleta foi realizado no ponto de latitude $22^{\circ}24'45,99'' \text{ S}$ e longitude $47^{\circ}32'41,37'' \text{ W}$ (Figura 23) do Ribeirão Claro – bacia do rio Corumbataí (SP).

Foram filtrados 44 mL de água do Ribeirão Claro com filtro $0,45 \mu\text{m}$ e acrescentado 6 mL de $\text{HCl } 10 \text{ mol L}^{-1}$ para a determinação do arsênio total dissolvido. A concentração final da amostra preservada foi $1,2 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl . Esta concentração de HCl usada foi escolhida devido a posterior determinação através da HG-AFS. A amostra preservada foi pré-reduzida com tiourea, com no mínimo de 2 h antes da quantificação do arsênio total dissolvido através da HG-AFS.



Figura 23. Ponto de coleta no Ribeirão Claro – bacia do rio Corumbataí.

5.16.2 Imersão

Para a análise de especiação de arsênio inorgânico realizada com a amostra de água do Ribeirão Claro, foram preparados 4 L de solução contendo $5,5 \mu\text{g L}^{-1}$ de As(III) e $5,5 \mu\text{g L}^{-1}$ de As(V). A solução foi transferida para um recipiente de polipropileno e levada à incubadora por 24 h a $23 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$. Após esse tempo, procedeu-se a imersão dos dispositivos por 6 h como descrito no item 5.14. A condutividade, o pH, a temperatura e o Eh foram medidos após a adição de arsênio e antes da imersão, 2 h e 4 h depois do início da imersão e ao término da imersão.

Após a imersão, os dispositivos foram retirados das soluções ao mesmo tempo e desmontados. Os discos de resina Amberlite IRA 910 e os discos de hidróxido férrico passaram pelo procedimento de eluição, conforme o item 5.7. A concentração de As(V) foi determinada no eluído do disco de resina Amberlite IRA 910.

5.17 Determinação de arsênio por espectrometria de fluorescência atômica com geração de hidretos

As concentrações de arsênio inorgânico foram determinadas quantitativamente usando a espectrometria de fluorescência atômica com geração de hidretos (HG-AFS). A Tabela 5 mostra as condições operacionais do espectrômetro de fluorescência atômica PS Analytical, modelo 10.055 Millennium Excalibur para

determinação das concentrações de arsênio inorgânico. Este equipamento possui uma lâmpada do tipo “boosted discharge”.

Tabela 5. Parâmetros instrumentais para determinação de arsênio inorgânico.

Parâmetro	Valor
Borohidreto de sódio (NaBH ₄) em NaOH	1,4 % (m/v) em 0,4 % (m/v)
Vazão do agente redutor	4,5 mL min ⁻¹
HCl	1,5 mol L ⁻¹
Vazão HCl	9,0 mL min ⁻¹
Gás de arraste	Argônio
Vazão do gás de arraste	250 mL min ⁻¹
Comprimento de onda de ressonância	193,7 nm

Fonte: Manual do espectrômetro de fluorescência atômica Millennium Excalibur (PS ANALYTICAL, 2002).

A configuração convencional do equipamento tem fluxo contínuo de geração de vapor por meio de duas bombas peristálticas, uma bombeia o agente redutor, a outra o branco (HCl) ou amostra, válvula de comutação controlada eletronicamente para alternar a passagem do branco e da amostra, separador gás-líquido, sistema de gás de secagem, chama, fonte de excitação constituída por uma lâmpada do tipo “boosted discharge” e um detector. A geração de hidretos envolve três passos: a primeira designada por tempo de atraso, 3 s, o branco ou a amostra vai para o separador gás-líquido com o borohidreto de sódio (NaBH₄) para esta estabelecer uma linha de base. A segunda etapa corresponde ao tempo de análise, que demora 20 s, na qual a válvula de comutação é ativada, e a amostra introduzida no separador gás-líquido com o NaBH₄. Durante este tempo, o sinal atinge os estado estacionário e mantém-se para estabelecer uma altura máxima do sinal e na última etapa a amostra é eliminada e o branco é bombeado para o sistema durante 10 s. Esses intervalos de tempo foram otimizados para a determinação do As(V) e As total. As soluções foram preparadas, sempre que necessário, pela diluição da solução intermediária de As(III) 1 000 µg L⁻¹ e da solução intermediária de As(V) 1 000 µg L⁻¹.

Na determinação do D_{As(V)} por meio da DGT e câmara de difusão, no efeito do pH na capacidade de ligação, as soluções, o eluído e as alíquotas iniciais e finais não foram reduzidas com tiourea, pois havia somente o As(V) na solução. Nas demais determinações, as soluções das curvas analíticas, o eluído e as alíquotas iniciais e

finais foram reduzidos com tioureia. A concentração de tioureia nos mesmos foi de $0,04 \text{ mol L}^{-1}$.

Para cada determinação de arsênio no espectrômetro de fluorescência atômica, o volume da amostra a ser analisada foi de $500 \mu\text{L}$.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Membrana filtro acetato de celulose e agente difusivo

O uso de $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$ no processo de descontaminação da membrana filtro acetato de celulose não alterou sua estrutura física. O gel de agarose $1,5 \%$ (m/v) usado como agente difusivo na técnica DGT para a especiação de arsênio inorgânico, apresentou boa resistência mecânica ao manuseio.

6.2 Coeficiente de difusão pelo método da câmara de difusão

Os apêndices A e B apresentam os valores das massas difundidas de As(V) , através do gel de agarose em relação ao tempo de amostragem, utilizadas para o cálculo do coeficiente de difusão do As(V) pelo método da câmara de difusão, na presença de NaCl e NaNO_3 . A massa difundida de As(V) foi calculada usando-se a equação 6 e o respectivo coeficiente de difusão calculado pela equação 5. O mesmo procedimento para o cálculo das massas difundidas e coeficiente de difusão foi realizado para o As(III) , cujos valores são apresentados nos apêndices C e D.

6.2.1 Coeficiente de difusão do As(V)

As massas de As(V) difundidas durante o tempo de amostragem com força iônica de $0,015 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$, para a determinação do coeficiente de difusão pelo método da câmara de difusão, apresenta-se na Figura 24 (ver tabela de dados no apêndice A). A difusão da massa de As(V) , através do gel de agarose $1,5 \%$ (m/v), pelo método da câmara de difusão, foi linear durante todo o tempo de amostragem (2 h), apresentando R^2 de 0,99 e coeficiente angular de $0,60 \pm 0,01 \text{ ng s}^{-1}$. O coeficiente de difusão do As(V) determinado foi $6,33 \pm 0,21 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

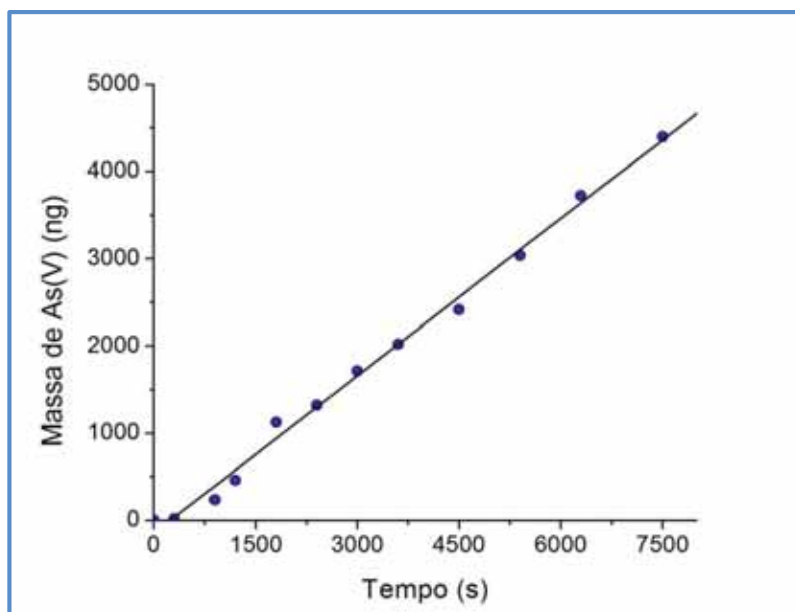


Figura 24. Determinação do $D_{As(V)}$ na presença de $0,015 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$ pelo método da câmara de difusão.

O coeficiente de difusão do As(V) determinado com força iônica de $0,015 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ foi $4,46 \pm 0,06 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. A Figura 25 mostra as massas difundidas em função do tempo de amostragem para a determinação do coeficiente de difusão pelo método da câmara de difusão com $R^2=0,99$ e o coeficiente angular encontrado foi de $0,420 \pm 0,004 \text{ ng s}^{-1}$ (ver tabela de dados no apêndice B).

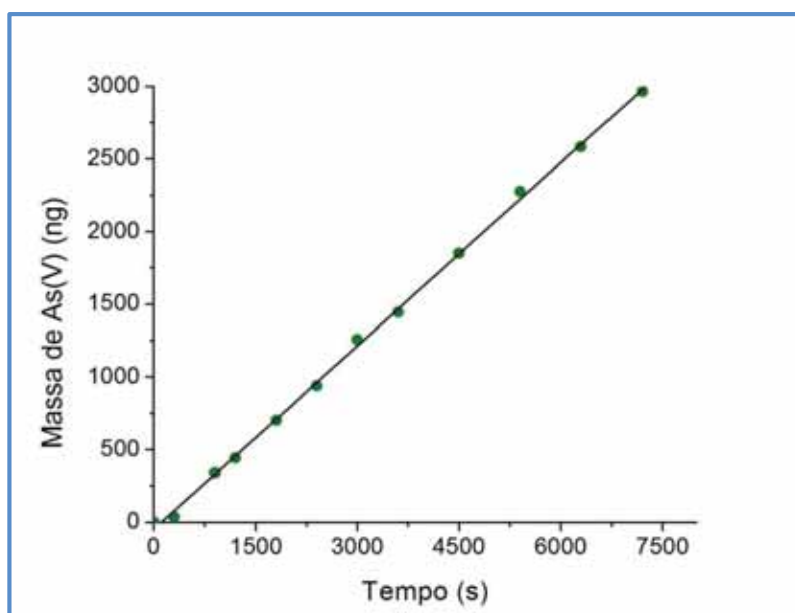


Figura 25. Determinação do $D_{As(V)}$ na presença de $0,015 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ pelo método da câmara de difusão.

Fitz e colaboradores (2003) usando o procedimento descrito por Zhang e Davison (1999) obtiveram um $D_{As(V)}$ $5,69 \pm 0,14 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ no gel de poliácridamida usando a câmara de difusão. Panther e colaboradores (2008a) obtiveram um $D_{As(V)}$

$4,85 \pm 0,35 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ no gel de poliacrilamida usando a câmara de difusão com força iônica de $0,01 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3/0,025 \text{ mol L}^{-1}$ tampão acetato de sódio.

O valor do $D_{\text{As(V)}}$ obtido experimentalmente no gel de agarose (1,5 % - m/v) mediante câmara de difusão na presença de NaCl ($6,33 \pm 0,21 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) ficou próximo ao determinado por Fitz e colaboradores (2003) e 31% maior que o valor obtido por Panther e colaboradores (2008a). No entanto, o valor do $D_{\text{As(V)}}$ obtido experimentalmente no gel de agarose (1,5 % - m/v) usando câmara de difusão na presença de NaNO_3 ($4,46 \pm 0,06 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) ficou próximo ao encontrado por Panther e colaboradores (2008a).

6.2.2 Coeficiente de difusão do As(III)

A Figura 26 (ver tabela de dados no apêndice C) apresenta os valores das massas difundidas de As(III) em função do tempo de amostragem (2 h) para força iônica de $0,015 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$. O coeficiente angular encontrado foi de $1,10 \pm 0,05 \text{ ng s}^{-1}$ e com $R^2=0,99$. O valor do coeficiente de difusão do As(III) determinado nessa força iônica foi $6,32 \pm 0,40 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

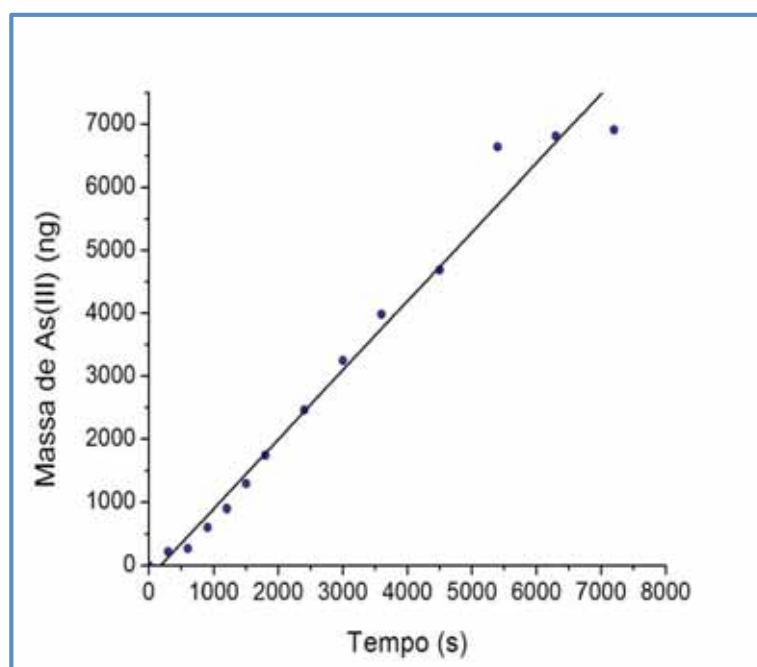


Figura 26. Determinação do $D_{\text{As(III)}}$ na presença de $0,015 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$ pelo método da câmara de difusão.

Para a força iônica de $0,015 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$, a Figura 27 apresenta os valores das massas difundidas de As(III) em função do tempo de amostragem (2 h, ver tabela de dados no apêndice D). O coeficiente angular encontrado foi de $0,90 \pm 0,03 \text{ ng s}^{-1}$ e

com $R^2=0,99$. O valor do coeficiente de difusão do As(III) nessa força iônica foi $5,72 \pm 0,20 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

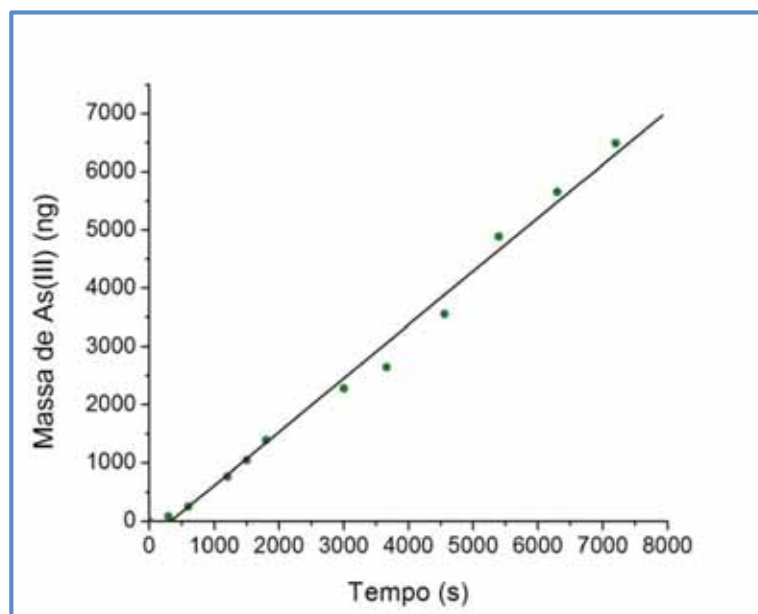


Figura 27. Determinação do $D_{\text{As(III)}}$ na presença de $0,015 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ pelo método da câmara de difusão.

Colaço e colaboradores (2012) relataram o $D_{\text{As(III)}}$ de $4,58 \pm 0,09 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ no gel difusivo de agarose 3 % (m/v), pH = 5,0, força iônica $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de NaNO_3 e temperatura $25 \text{ }^\circ\text{C}$ utilizando a câmara de difusão. Por outro lado, Panther e colaboradores (2008) obtiveram um $D_{\text{As(III)}}$ igual a $6,40 \pm 0,30 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ no gel de poliacrilamida usando a câmara de difusão com força iônica de $0,01 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3/0,025 \text{ mol L}^{-1}$ tampão acetato de sódio.

O valor do $D_{\text{As(III)}}$ obtido experimentalmente no gel de agarose (1,5 % - m/v) com câmara de difusão na presença de NaCl ($6,32 \pm 0,40 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) ficou próximo ao determinado por Panther e colaboradores (2008). Já o $D_{\text{As(III)}}$ obtido no gel de agarose (1,5 % - m/v) na presença de NaNO_3 usando câmara de difusão ($5,72 \pm 0,2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) ficou próximo ao determinado por Panther e colaboradores (2008). Entretanto, o $D_{\text{As(III)}}$ obtido foi 25 % acima do mesmo relatado por Colaço e colaboradores (2012), este valor era esperado devido à menor concentração do gel de agarose.

6.3 Agentes ligantes para determinação de As(V)

6.3.1 Membrana DE81

A membrana DE81 apresentou baixa resistência mecânica, tanto durante o processo de descontaminação, onde algumas membranas DE81 rasgaram e precisaram ser descartadas e substituídas, quanto durante o processo de eluição.

O apêndice E apresenta a massa de As(V) retida pela membrana DE81 no período de 23 h de imersão. A massa de As(V) retida na membrana DE81 foi calculada usando a equação 6. Esses valores foram utilizados para gerar o gráfico da curva de imersão (Figura 28a). O gráfico (Figura 28b) foi obtido a partir dos dados do apêndice F e as massas de As(V) e As(III) foram calculadas usando a equação 6. Para verificar a retenção de As(V) e As(III) pela membrana DE81, os experimentos foram realizados separadamente, ambos com força iônica de $0,01 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$.

A retenção de As(V) pela membrana DE81 na DGT foi avaliada no período de 23 h em 3 L da solução de $100 \mu\text{g L}^{-1} \text{ As(V)}$, força iônica de $0,01 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$, pH = 6,5 (Figura 28a).

A faixa linear de massa retida em função do tempo foi até 6 h com $76,0 \pm 0,9 \text{ ng}$ de As(V) retido, apresentando um coeficiente angular de $3,4 \times 10^{-3}$, $R^2=0,95$ e $D_{\text{As(V)}}$ de $1,0 \pm 0,3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Este $D_{\text{As(V)}}$ determinado por imersão é apenas 16 % do valor encontrado para o As(V) experimentalmente através da câmara de difusão ($6,33 \pm 0,21 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) na presença de NaCl e 22 % do valor encontrado experimentalmente através da câmara de difusão ($4,46 \pm 0,40 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) na presença de NaNO_3 , demonstrando que a membrana DE81 não é adequada para amostragem seletiva de As(V) nas condições testadas.

Na Figura 28b, a massa de As(III) determinada na membrana DE81 foi de 5,08 ng para o mesmo tempo de imersão que o As(V). A massa de As(III) é baixa em relação a massa de As(V) retida pela membrana DE81.

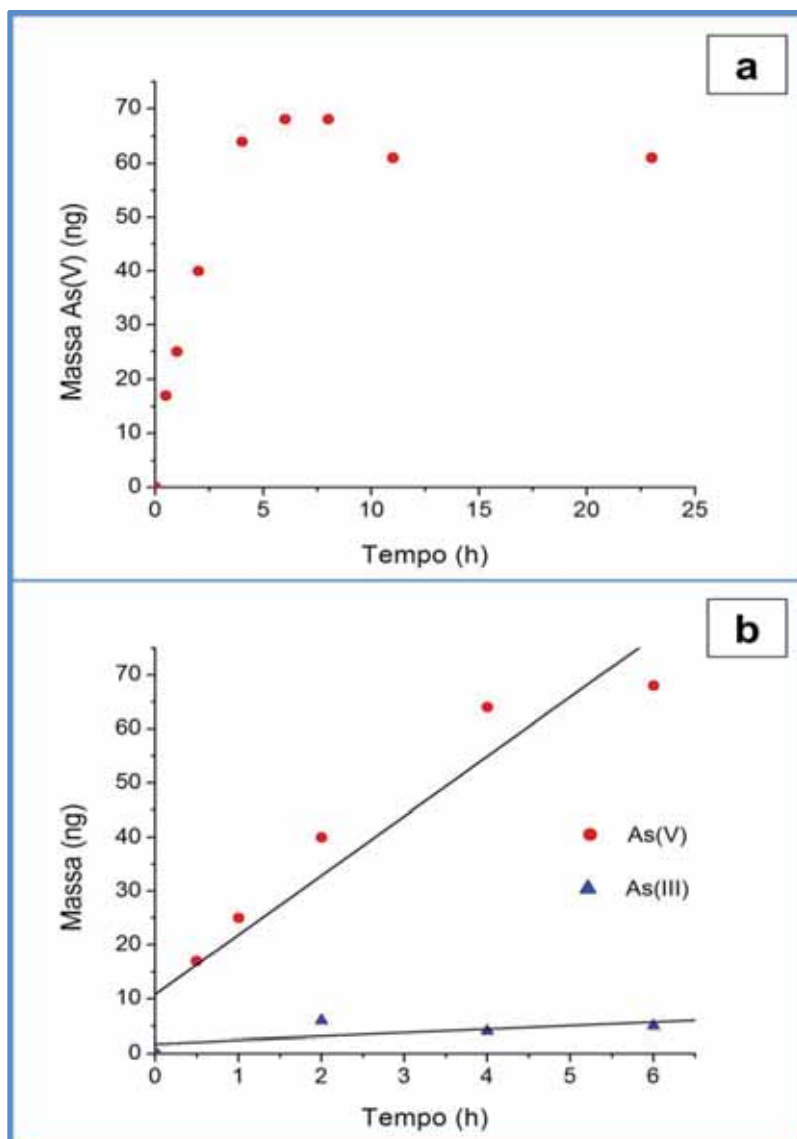


Figura 28. a) Retenção de As(V) em função do tempo pela membrana DE 81; b) Retenção de As(III) e As (V) pela membrana DE 81 durante 6 h de imersão.

6.3.2 Resina Amberlite IRA 410

O apêndice G apresenta a massa de As(V) retida pela resina Amberlite IRA 410 no período de 48 h de imersão. A massa de As(V) retida na resina Amberlite IRA 410 foi calculada por meio da equação 6. Esses valores foram utilizados para gerar o gráfico da curva de imersão (Figura 29a). O gráfico (Figura 29b) foi obtido a partir dos dados do apêndice H e as massas de As(V) e As(III) foram calculadas por meio da equação 6. Para verificar a retenção de As(V) e As(III) pela resina Amberlite IRA 410, os experimentos foram realizados separadamente, ambos com força iônica de $0,015 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$.

No período de 48 h foram imersos dispositivos DGT contendo a resina de troca aniônica fortemente básica Amberlite IRA 410 em 3 L da solução de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ As(V), força iônica de $0,015 \text{ mol L}^{-1}$ NaCl, $\text{pH} = 5,2$ (Figura 29a). A faixa linear foi obtida até 13 h com $250 \pm 1 \text{ ng}$ de As(V) retido, apresentando um coeficiente angular de $0,004 \text{ ng s}^{-1}$ com um $R^2=0,93$. Com base nesses dados, o coeficiente de difusão do As(V) obtido foi de $1,23 \pm 0,30 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Os valores obtidos experimentalmente pela câmara de difusão ($6,33 \pm 0,21 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ NaCl e $4,46 \pm 0,40 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ NaNO_3) são maiores que o $D_{\text{As(V)}}$ obtido por imersão. Observa-se que o $D_{\text{As(V)}}$ obtido por imersão é 19 % do valor do $D_{\text{As(V)}}$ obtido pela câmara de difusão na presença de NaCl, demonstrando que nas condições testadas, a resina de troca aniônica fortemente básica Amberlite IRA 410 não foi adequada para amostragem seletiva de As(V).

Na Figura 29b, a massa de As(V) determinada na resina Amberlite IRA 410 foi de 167 ng para 8 h de imersão e 13 ng para o As(III). Esta massa de As(III) é menor e constante ao longo das 8 h de imersão em relação a massa de As(V) retida, pois nesta faixa de pH, teoricamente o As(III) apresenta-se na forma neutra H_3AsO_3 .

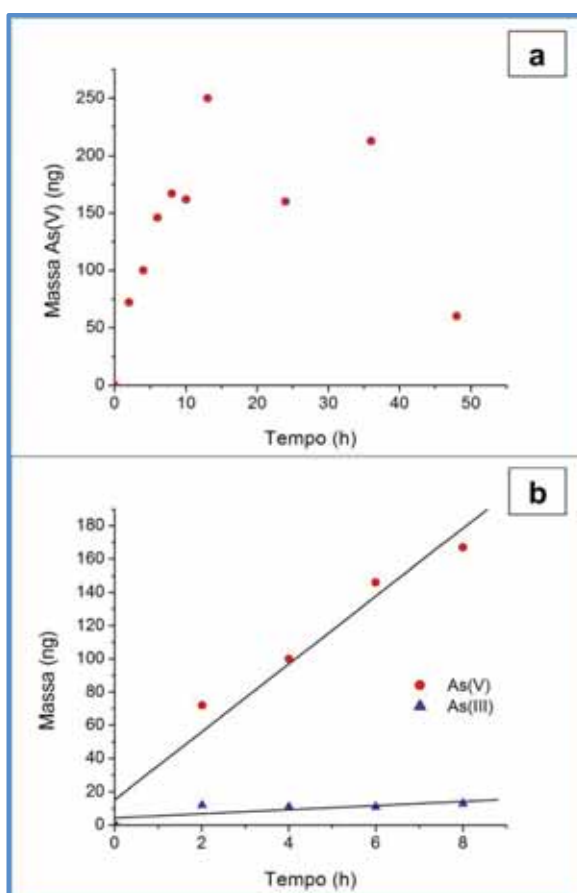


Figura 29. a) Retenção de As(V) em função do tempo pelo disco de resina Amberlite IRA 410; b) Retenção de As(III) e As (V) pelo disco de resina Amberlite IRA 410 durante 8 h de imersão.

6.3.3 Resina Amberlite IRA 910

O apêndice I apresenta a massa de As(V) retida pela resina Amberlite IRA 910 no período de 24 h de imersão. A massa de As(V) retida na resina Amberlite IRA 910 foi calculada por meio da equação 6. Esses valores foram utilizados para gerar o gráfico da curva de imersão (Figura 30a). O gráfico (Figura 30b) foi obtido a partir dos dados do apêndice J e as massas de As(V) e As(III) foram calculadas por meio da equação 6. Para verificar a retenção de As(V) e As(III) pela resina Amberlite IRA 910, os experimentos foram realizados separadamente, ambos com força iônica de $0,015 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$.

A Figura 30a mostra a curva de imersão da resina de troca aniônica fortemente básica Amberlite IRA 910 obtida pela técnica DGT. A retenção de As(V) foi avaliada por imersão dos dispositivos DGT em 2 L de solução $60 \mu\text{g L}^{-1} \text{ As(V)}$, $\text{pH}=5,5$, temperatura $23 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$, força iônica $0,015 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$ no período de 24 h.

A Figura 30b mostra a massa de As(III) determinada na resina Amberlite IRA 910 pela técnica DGT, sendo que foi determinado apenas 21 ng de As(III) e 280 ng de As(V) para 8 h de imersão. A resina Amberlite IRA 910 apresentou comportamento semelhante em relação ao As(III) comparado com a membrana DE81 e resina Amberlite IRA 410, ou seja, uma quantidade de massa de As(III) que se manteve baixa e constante ao longo de 8 h de imersão.

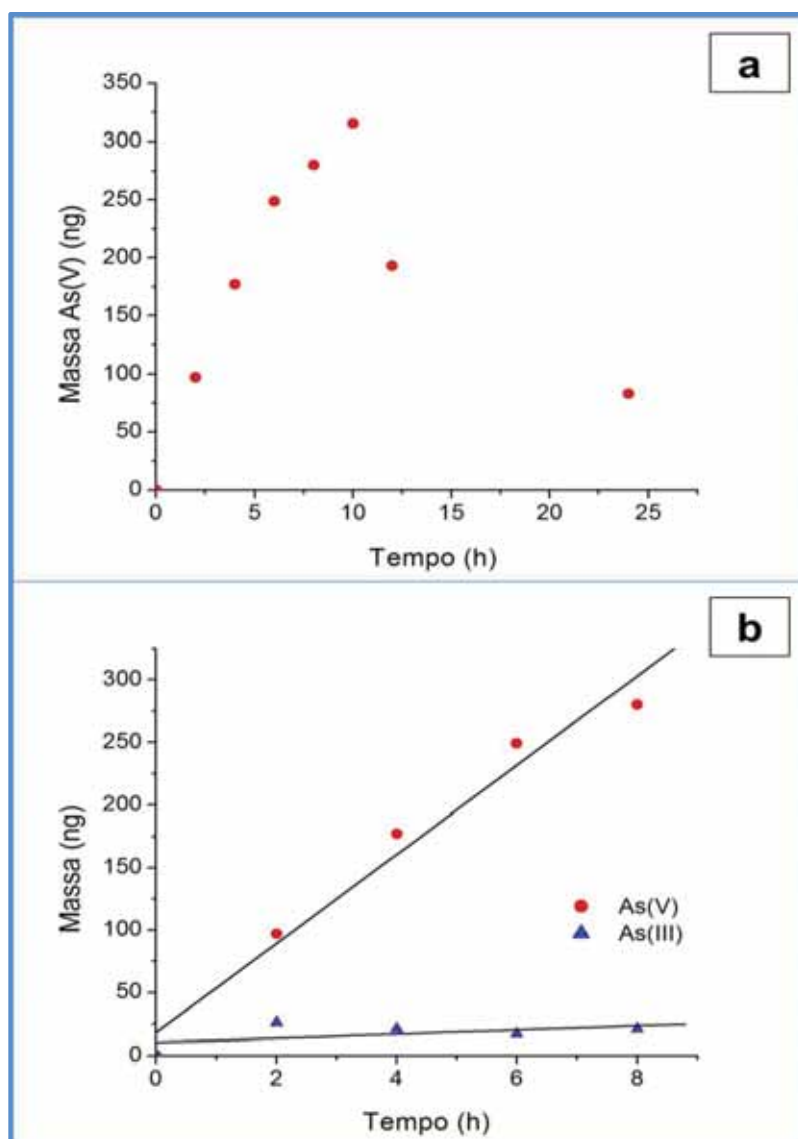


Figura 30. a) Retenção de As(V) em função do tempo pelo disco de resina Amberlite IRA 910; b) Retenção de As(III) e As (V) pelo disco de resina Amberlite IRA 910 durante 8 h de imersão.

6.3.3.1 Determinação do $D_{As(V)}$ por imersão no disco de resina Amberlite IRA 910

A Figura 31 apresenta a faixa linear da massa retida em função do tempo de imersão do As(V) usando o disco de resina Amberlite IRA 910 nos dispositivos DGT nas condições descritas no item 5.10 e, o coeficiente de difusão obtido foi de $4,59 \pm 0,63 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para o As(V) e força iônica de $0,015 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl para um coeficiente angular de $0,01 \text{ ng s}^{-1}$ e $R^2=0,99$. O apêndice K apresenta a retenção de As(V) em função do tempo pelo disco de resina Amberlite IRA 910 na curva de imersão de 8 h na presença de NaCl. Esses dados geraram o gráfico da Figura 31.

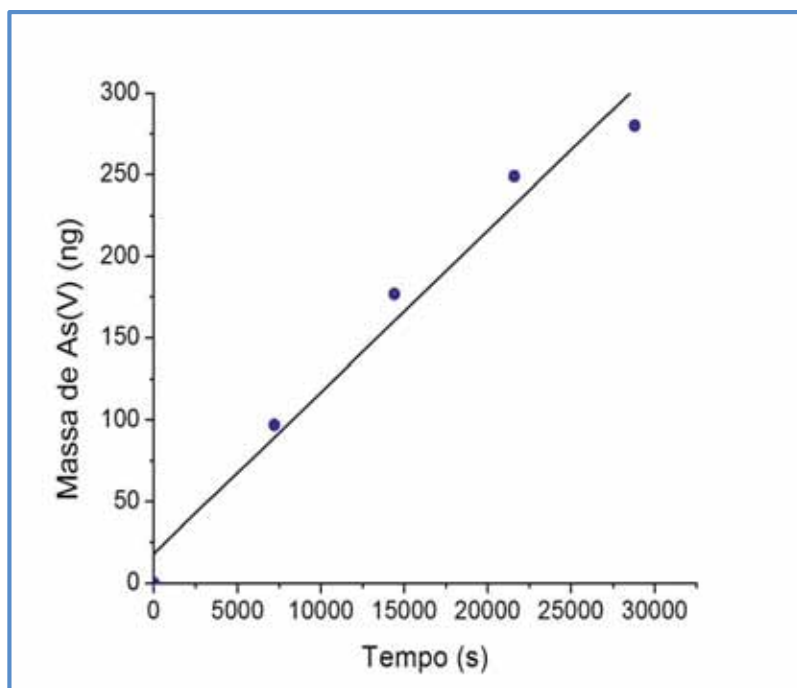


Figura 31. Faixa linear de retenção de As(V) em função do tempo pelo disco de resina Amberlite IRA 910 na curva de imersão de 8 h (FI=0,015 mol L⁻¹ NaCl, pH=5,5, T=23,1±0,2°C).

O mesmo procedimento foi realizado usando o NaNO₃ ao invés do NaCl para a força iônica de 0,015 mol L⁻¹ como mostra a Figura 32. O $D_{As(V)}$ obtido foi de $3,96 \pm 1,10 \times 10^{-6}$ cm² s⁻¹ para o As(V), coeficiente angular de 0,009 ng s⁻¹ e $R^2=0,95$. O apêndice L apresenta a retenção de As(V) em função do tempo pelo disco de resina Amberlite IRA 910 na curva de imersão de 8 h na presença de NaNO₃. Esses dados geraram o gráfico da Figura 32.

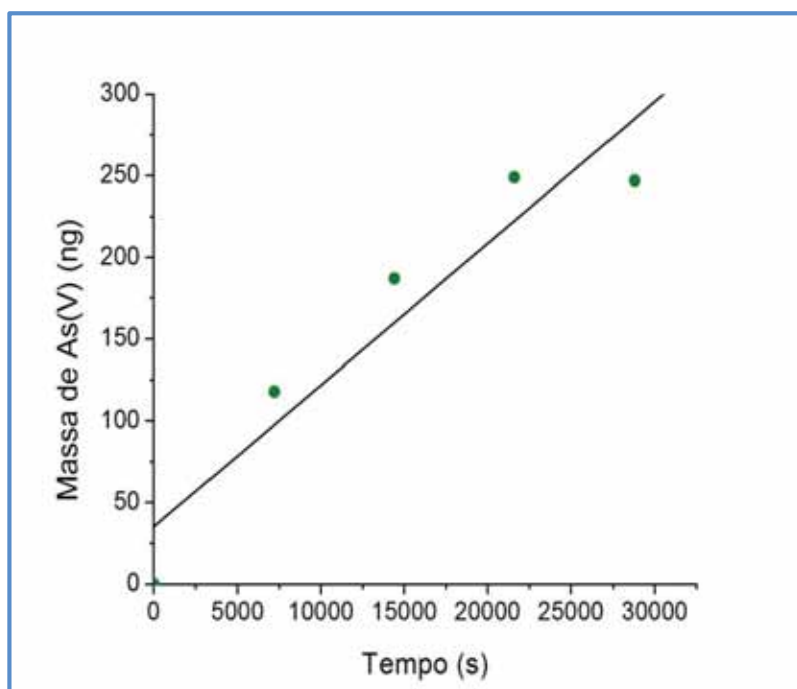


Figura 32. Faixa linear de retenção de As(V) em função do tempo pelo disco de resina Amberlite IRA 910 na curva de imersão de 8 h (FI=0,015 mol L⁻¹ NaNO₃, pH=5,5, T=23,1±0,2°C).

Com base no valor do coeficiente de difusão obtido ($4,59 \pm 0,63 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ na força iônica de $0,015 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$), a resina Amberlite IRA 910 foi escolhida como agente ligante para amostragem seletiva de As(V). Esse valor se aproxima dos coeficientes de difusão encontrados experimentalmente ($6,33 \pm 0,21 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ - NaCl e $4,46 \pm 0,06 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ - NaNO₃) e dos valores encontrados na literatura (PANTHER et al., 2008; COLAÇO et al., 2012). O $D_{\text{As(V)}}$ obtido na presença de NaNO₃ por imersão ficou abaixo do encontrado experimentalmente pela câmara de difusão e da literatura (PANTHER et al., 2008; COLAÇO et al., 2012). Este fato justifica o uso do NaCl ao invés do NaNO₃ na avaliação da resina Amberlite IRA 910 e na análise de especiação do arsênio inorgânico em amostras sintéticas.

O coeficiente de difusão obtido pela técnica DGT utilizando a resina Amberlite IRA 910 é 51 % do $D_{\text{As(V)}}$ medido na água a 25 °C por Li e Gregory (1974). No entanto, o valor $D_{\text{As(V)}}$ obtido por imersão ficou próximo ao relatado por Panther e colaboradores (2008), onde o $D_{\text{As(V)}}$ foi $4,75 \pm 0,20 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ determinado por imersão de dispositivos DGT contendo a membrana Nafion 112 em solução sintética de água doce e por Bennett e colaboradores (2010), onde o coeficiente de difusão do As(V) foi $6,83 \pm 0,13 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ determinado por imersão de dispositivos DGT contendo o Metsorb como adsorvente.

6.3.3.2 Retenção do As(V) no disco de resina Amberlite IRA 910

As retenções do As(V) pelo disco da resina Amberlite IRA 910 são representadas na Tabela 6 e foram calculadas a partir da equação 8.

Tabela 6. Retenção do As(V) por disco de resina Amberlite IRA 910 (n=2).

Solução ($\mu\text{g L}^{-1}$)	$C_i - C_f$ (ng mL^{-1})	Massa do disco de resina (g)	Retenção de As(V) pelo disco de resina (ng g^{-1})
2	0,79	$0,1119 \pm 0,0044$	1 771
12	2,64	$0,1124 \pm 0,0014$	5 868
53	16,10	$0,1129 \pm 0,0044$	35 568

A retenção do As(V) pelo disco de resina Amberlite IRA 910 foi avaliada com o disco de resina em contato direto com 250 mL da solução contendo diferentes concentrações de As(V). A influência do processo cinético na retenção do As(V)

através da técnica DGT pode ser observada pela inclinação da curva de imersão demonstrada na Figura 30b.

6.3.3.3 Fator de eluição

A eficiência de eluição geralmente é determinada ao longo de uma faixa de massa (ZHANG; DAVISON, 1995; DAHLQVIST et al., 2002) e, outros pesquisadores têm usado apenas um valor de massa para determinar a eficiência de eluição (WARNKEN et al., 2004). Nesta pesquisa, a eficiência da eluição foi determinada através de três concentrações diferentes, ou seja, diferentes massas de As(V).

Todas as membranas foram lavadas com água ultrapura para que o arsênio presente na solução de imersão não alterasse a concentração de arsênio no volume do eluído. Esse procedimento foi adotado em todos os processos de eluição realizados nesta pesquisa para que não houvesse resultados inexatos. O fator de eluição foi determinado através da equação 7 pela análise do eluído (4 mL de HCl 1,2 mol L⁻¹) e da alíquota (inicial e final).

A Tabela 7 apresenta os valores dos fatores de eluição para As(V), encontrado para o disco de resina Amberlite IRA 910. Observa-se que o procedimento utilizado para eluição do arsênio independe da sua concentração na faixa de avaliada.

Tabela 7. Fator de eluição para As(V) na resina Amberlite IRA 910.

Concentração da solução (µg L ⁻¹)	^a Massa de As(V) eluída dos discos de resina (ng)	^b Massa de As(V) removida da solução (ng)	Recuperação (%)
3	155 ± 6	208 ± 7	74
12	559 ± 11	735 ± 16	73
52	2816 ± 98	4323 ± 116	71
Média ± sd			72 ± 0,06

a = obtida pela soma das massas de As(V) retida em dois géis de resina.

b = obtida pela diferença das massas de As(V) na solução inicial e final.

6.3.3.4 Efeito do pH na retenção do As(V)

O efeito do pH na massa de arsênio acumulada pelo disco de resina Amberlite IRA 910 foi determinado na faixa de pH entre 3,0 e 9,0 (Figura 33). A concentração

de As(V) obtida pela DGT foi comparada com a concentração de As(V) prevista, assumindo $D_{As(V)} 4,59 \pm 0,43 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. A concentração de As(V) prevista foi determinada por HG-AFS, através da análise direta da alíquota retirada antes do início da imersão. O apêndice M apresenta os valores de massa de As(V) retida na resina Amberlite IRA 910 nos respectivos valores de pH e que foram usados para obter o gráfico da Figura 33.

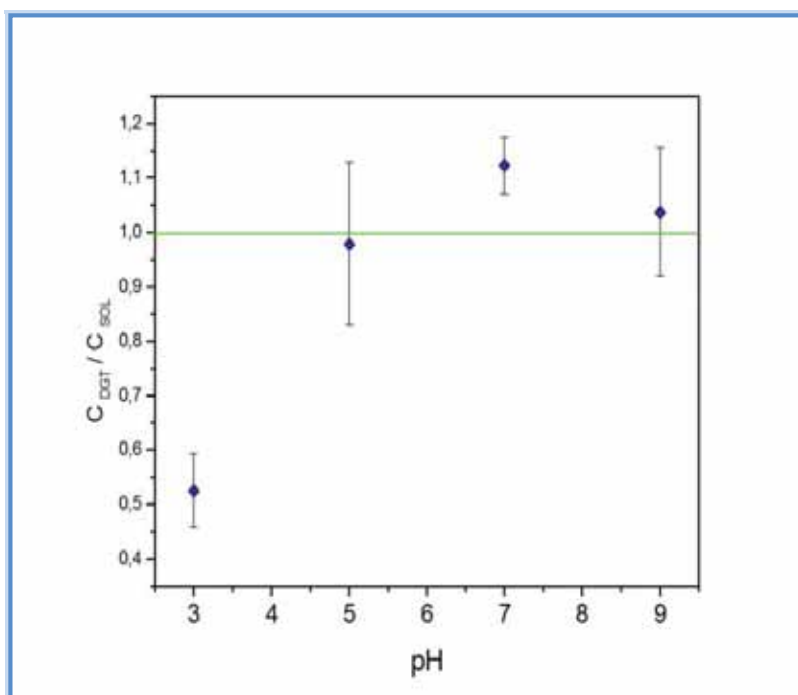


Figura 33. Efeito da concentração hidrogeniônica na retenção do As(V) pela resina Amberlite IRA 910.

Em pH 3,0 houve 52,5 % de retenção de As(V) no disco de resina Amberlite IRA 910, possivelmente devido ao arsênio se apresentar na forma de H_3AsO_3 (espécie neutra) neste valor de pH. Os resultados mostram que entre pH 5,0 e 9,0 o As(V) foi retido entre 97,9 % e 112,3 %, pois nesta faixa de pH estão disponíveis as espécies aniônicas $H_2AsO_4^{1-}$ no pH 5,0 e $HAsO_4^{2-}$ no pH 7,0 e 9,0.

6.3.3.5 Efeito da força iônica na retenção do As(V)

Os resultados expressados na Figura 34 mostram uma variação (razão entre 0,9 e 1,2) na retenção de As(V) em função da variação da força iônica na região $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ a $0,05 \text{ mol L}^{-1}$. Contudo, esta variação não supera 20 %, portanto o método proposto pode ser utilizado para análise de especiação de arsênio inorgânico em águas naturais nesta faixa de força iônica. O apêndice N apresenta os valores de

massa de As(V) retida na resina Amberlite IRA 910 nos respectivos valores de força iônica e que foram usados para obter o gráfico da Figura 34.

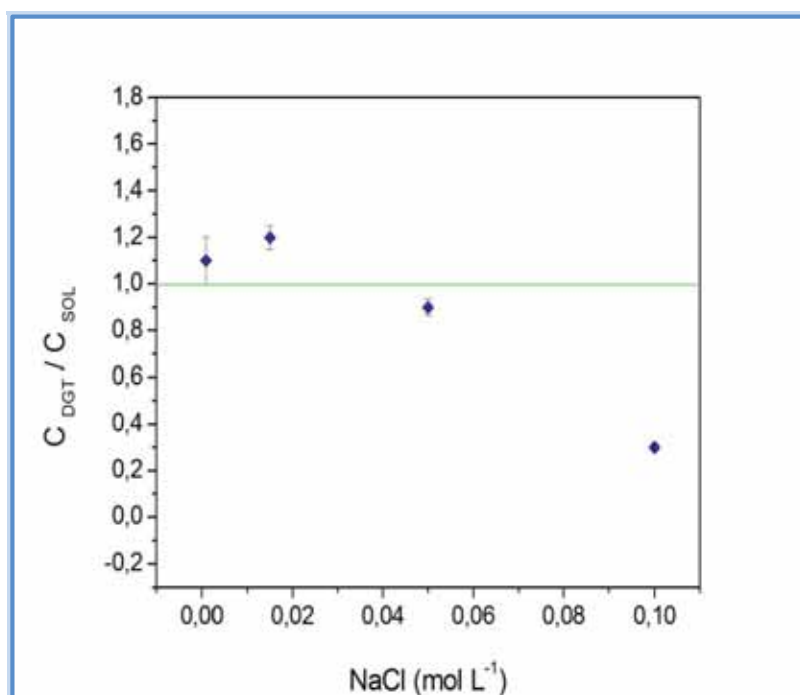


Figura 34. Razão entre as concentrações de As(V) no DGT e na solução em diferentes concentrações de NaCl.

Na força iônica de 0,1 mol L⁻¹ houve competição entre o As(V) e os íons cloreto (Cl⁻), reduzindo a retenção do As(V) no disco de resina Amberlite IRA 910. Com base nos resultados obtidos, os demais valores de força iônica, a resina Amberlite IRA 910 pode ser utilizada para amostragem seletiva de As(V).

6.3.3.6 Interferência de ânions na retenção do As(V)

A Tabela 8 apresenta os resultados obtidos de retenção do As(V) no disco de resina Amberlite IRA 910 na presença dos ânions carbonato, fosfato, nitrato e sulfato.

Tabela 8. Massa retida de As(V) no teste de interferência de ânions (n=3).

Ânion	C _{DGT} / C _{SOL}
Carbonato	1,18±0,05
Nitrato	1,02±0,01
Fosfato	0,83±0,02
Sulfato	0,62±0,03

Os resultados mostram que a retenção do As(V) pelo disco de resina Amberlite IRA 910 foi menor na presença do ânion sulfato, pois a massa de As(V) retida foi

menor para este ânion. Houve competição entre esses ânions e o As(V) durante a troca com o cloreto (Cl^{-1}).

Durante a troca iônica do Cl^{-1} da resina Amberlite IRA 910 pelo As(V), na presença de carbonato e nitrato, a preferência foi pelo As(V).

6.4 Análise de especiação de arsênio inorgânico em amostras sintéticas

A Tabela 9 apresenta os resultados obtidos para a análise de especiação de arsênio inorgânico pela técnica DGT em amostras sintéticas. A concentração de As(V) foi determinada por meio do disco de resina Amberlite IRA 910 e a concentração de arsênio total ($[\text{As(III)}] + \text{As(V)}]$) por meio do hidróxido férrico. A concentração de As(III) foi determinada pela diferença entre a concentração de arsênio total e a concentração de As(V).

Tanto o As(III) quanto o As(V) ligam-se ao hidróxido férrico, portanto a concentração do arsênio total foi determinada por meio da equação 5. O coeficiente de difusão médio ($D_{\text{médio}}$) usado na equação 5 foi de $5,46 \pm 0,52 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, obtido usando a média dos valores $D_{\text{As(III)}}$ $6,32 \pm 0,40 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ($D_{\text{As(III)}}$ determinado pelo método da câmara de difusão) e $D_{\text{As(V)}}$ $4,59 \pm 0,63 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ($D_{\text{As(V)}}$ determinado por imersão).

Tabela 9. Resultados da análise de especiação de arsênio inorgânico pela técnica DGT em amostras sintéticas.

Solução	[As(III)] ($\mu\text{g L}^{-1}$)		[As(V)] ($\mu\text{g L}^{-1}$)		[As(T)] ($\mu\text{g L}^{-1}$)	
	^a Esperado	^{b,c,d} DGT	^a Esperado	^d DGT	^a Esperado	^d DGT
1	15	15 ± 2	12	$18,0 \pm 0,3$	27	33 ± 2
2	12	5 ± 2	15	$21,0 \pm 0,5$	27	26 ± 1
3	14	$13,0 \pm 0,2$	13	$18,0 \pm 0,2$	27	$31,00 \pm 0,03$
4	27	22 ± 2	< LD	$6,0 \pm 0,3$	27	28 ± 2
5	< LD	< LD	27	$31,0 \pm 0,7$	27	31 ± 5
6	56	55 ± 4	< LD	$9,0 \pm 4$	60	64 ± 4
7	24	17 ± 5	24	$25,0 \pm 0,1$	50	46 ± 5

a - concentração de arsênio adicionado na solução.

b - $[\text{As(III)}]_{\text{DGT}} = [\text{As(T)}]_{\text{DGT}} - [\text{As(V)}]_{\text{DGT}}$

c - $\text{SD } [\text{As(III)}]_{\text{DGT}} = (\text{sd}_{[\text{As(V)}]_{\text{DGT}}}^2 + \text{sd}_{[\text{As(T)}]_{\text{DGT}}}^2)^{0,5}$

d - $n = 3$

Para todas as soluções observa-se que os resultados obtidos pela técnica DGT para o arsênio total estão próximos dos valores esperados. Também, os resultados

obtidos para As(III) e As(V) foram satisfatórios para maioria das soluções. Entretanto, há uma pequena tendência do método proposto subestimar a concentração de As(III) e superestimar a concentração de As(V). Uma possibilidade para a ocorrência deste fato é a oxidação do As(III) durante o processo de agitação, necessário nos experimentos em laboratório. Ressalta-se que isso não é um problema prático, pois a técnica DGT é essencialmente uma técnica *in situ*.

6.5 Análise de especiação de arsênio inorgânico em amostras de águas do Córrego Furnas e Ribeirão Claro.

Três amostras de águas superficiais foram coletadas sob condições variáveis, a fim de testar o método aqui desenvolvido para análise de especiação de arsênio inorgânico *in situ*. Antes da análise de especiação com amostras foram medidos os seguintes parâmetros: pH, Eh, temperatura, condutividade e força iônica. Estes resultados estão apresentados na Tabela 10.

As amostras do Ribeirão Claro e Furnas apresentaram valores de Eh próximos de 0,4 V, demonstrando um ambiente com condições oxidantes.

Comparando as forças iônicas do Ribeirão Claro com a de Furnas, observa-se que a água do Ribeirão Claro possui um valor baixo de força iônica ($(6,32 \pm 0,1) \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em relação à amostra de Furnas ($(29,4 \pm 0,1) \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$).

Tabela 10. Resultados dos parâmetros medidos durante a imersão para análise de especiação de arsênio inorgânico com amostras reais (n=4).

Local	pH	Eh(V)	T(°C)	Cond. ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	FI (mol L^{-1})
Ribeirão Claro	$7,5 \pm 0,1$	$0,400 \pm 0,004$	$23,5 \pm 0,6$	$73,0 \pm 0,9$	$(6,32 \pm 0,1) \times 10^{-4}$
Furnas montante	$8,0 \pm 0,1$	$0,400 \pm 0,002$	$23,7 \pm 0,7$	248 ± 1	$(28,5 \pm 0,2) \times 10^{-4}$
Furnas jusante	$8,1 \pm 0,1$	$0,400 \pm 0,01$	$23,3 \pm 0,7$	255 ± 1	$(29,4 \pm 0,1) \times 10^{-4}$

pH = potencial hidrogeniônico

Eh = potencial padrão de oxi-redução

FI = força iônica, determinado de acordo com GRIFFIN e JURINAK (1973).

T = temperatura

Cond. = condutividade

A Tabela 11 apresenta a concentração de arsênio total dissolvido determinado por HG-AFS logo após a coleta das amostras e as quantidades de As(III) e As(V)

adicionadas em cada uma das amostras, antes de efetuar a imersão para a análise de especiação do arsênio inorgânico com o uso da técnica DGT.

Tabela 11. Concentrações de arsênio nas amostras reais (n=5).

Local	Após a coleta	Adição	
	[As(T)] _{Dissolvido} ($\mu\text{g L}^{-1}$)	[As(V)] ($\mu\text{g L}^{-1}$)	[As(III)] ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Ribeirão Claro	0,15 \pm 0,15	5,50	5,50
Furnas montante	0,48 \pm 0,05	5,56	5,56
Furnas jusante	4,55 \pm 0,57	5,56	5,56

[As(T)]_{Dissolvido} = concentração de arsênio total dissolvido na amostra determinada por HG-AFS e sem adição de arsênio.

[As(V)] = arsênio (V) adicionado.

[As(III)] = arsênio (III) adicionado.

A Tabela 12 apresenta as concentrações de As(III), As(V) e As(T) esperadas e as concentrações determinadas pela técnica DGT. A determinação da concentração de As(V) foi feita por meio do disco de resina Amberlite IRA 910 e a concentração de arsênio total, por meio do gel de hidróxido férrico.

A concentração esperada de As(V), apresentada na Tabela 12, foi obtida por meio da soma do arsênio total dissolvido ([As(T)]_{Dissolvido}, Tabela 11) e o arsênio (V) adicionado (Tabela 11). O $D_{\text{médio}}$ ($5,46 \pm 0,52 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) foi usado na equação 5 para determinar a concentração de arsênio total pela técnica DGT.

Tabela 12. Resultados da análise de especiação de arsênio inorgânico com amostras de águas do Ribeirão Claro e Córrego Furnas (n=3).

Local	Esperado			Início da imersão	DGT		
	[As(V)] ($\mu\text{g L}^{-1}$)	[As(III)] ($\mu\text{g L}^{-1}$)	^a [As(T)] ($\mu\text{g L}^{-1}$)	^b [As(T)] ($\mu\text{g L}^{-1}$)	[As(T)] ($\mu\text{g L}^{-1}$)	[As(V)] ($\mu\text{g L}^{-1}$)	[As(III)] ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Ribeirão Claro	5,65	5,5	11,15	11,36 \pm 0,86	11,77 \pm 0,79	6,10 \pm 0,13	5,67 \pm 0,13
Furnas montante	6,04	5,56	11,60	11,47 \pm 0,27	13,63 \pm 1,52	9,44 \pm 0,47	4,18 \pm 1,38
Furnas jusante	10,11	5,56	15,67	17,25 \pm 0,19	17,92 \pm 0,34	15,51 \pm 0,55	2,41 \pm 0,65

^a [As(T)] = arsênio total dissolvido determinado por HG-AFS + arsênio adicionado.

^b [As(T)] = concentração de arsênio total, antes do início da imersão, determinada por HG-AFS.

Ressalta-se que a força iônica das três amostras (entre $(6,32 \pm 0,10) \times 10^{-4}$ a $(29,4 \pm 0,1) \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) permite a determinação das duas espécies de arsênio sem alteração do coeficiente de difusão previamente medido (SCALLY et al., 2006).

Para as amostras Ribeirão Claro foram obtidas ótimas recuperações dos analitos: 103,1 % para As(III), 108,0 % para As(V) e 106,3 % para arsênio total

dissolvido. Entretanto, nas amostras do Córrego Furnas, embora se obteve uma boa recuperação para o arsênio total (montante 118,8 % e jusante 103,9 %), observou-se baixa recuperação da concentração de As(III) (montante 43,3 % e jusante 75,2 %) enquanto que a concentração de As(V) foi superestimada (montante 153,4 % e jusante 147,5 %). Estes resultados podem ser uma consequência da oxidação do As(III) adicionado à solução.

A Tabela 13 apresenta os resultados da especiação no programa CHEAQS Pro (VERWEIJ, 2013) para as amostras de águas do Ribeirão Claro e Córrego Furnas (montante e jusante). A concentração de arsênio total, determinada para cada uma das amostras através da técnica DGT apresentada na Tabela 12, os dados de pH, Eh e força iônica, apresentados para cada amostra na Tabela 10, foram utilizados como parâmetros de entrada no programa CHEAQS Pro para prever teoricamente as espécies presentes nas amostras e compará-las com os resultados obtidos experimentalmente.

Os dados apresentados na Tabela 13 demonstram maior porcentagem para a espécie HAsO_4^{2-} e menor porcentagem para a espécie $\text{H}_2\text{AsO}_4^{-1}$, ambas como As(V), já que as amostras possuem um valor de Eh que está na faixa de condição oxidante (Figura 3). O Eh na faixa de condição oxidante explica a ausência do $\text{H}_3\text{AsO}_3(\text{aq})$. Como os valores determinados para o As(III) pela técnica DGT foram subestimados e os valores determinados para o As(V) pela técnica DGT foram superestimados, a especiação por meio do programa CHEAQS Pro explica este fato. As quantidades de As(III) adicionadas nas amostras não foram totalmente oxidadas para As(V) porque não houve tempo para isto ocorrer, já que os dispositivos ficaram imersos por apenas 6 h.

Tabela 13. Especiação de arsênio inorgânico através do programa CHEAQS Pro.

Amostra	% HAsO_4^{2-}	% $\text{H}_2\text{AsO}_4^{-1}$	% AsO_4^{-3} Livre	% $\text{H}_3\text{AsO}_3(\text{aq})$
Ribeirão Claro	78,28	21,71	0,01	0,00
Furnas montante	92,85	7,11	0,04	0,00
Furnas jusante	93,31	6,65	0,04	0,00

HAsO_4^{2-} = ânion dihidrogenoarsenato, espécie de As(V) com duas cargas negativas.

$\text{H}_2\text{AsO}_4^{-1}$ = ânion monohidrogenoarsenato, espécie de As(V) com uma carga negativa.

AsO_4^{-3} = ânion arsenato, espécie de As(V) com três cargas negativas.

H_3AsO_3 = ácido arsenioso, espécie de As(III) na forma neutra.

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES

O procedimento utilizado para o preparo do agente ligante usando a resina de troca aniônica fortemente básica Amberlite IRA 910 proporciona a confecção de um gel resistente e de fácil manuseio para a montagem do dispositivo usado na técnica DGT.

A resina Amberlite IRA 910 foi o melhor agente ligante para a determinação de As(V) pela técnica DGT nas condições testadas. O coeficiente de difusão $4,59 \pm 0,63 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ obtido na imersão na presença do cloreto ficou próximo ao encontrado na literatura e ao medido na câmara de difusão. Ao contrário do coeficiente de difusão obtido na imersão da membrana DE81 ($1,0 \pm 0,3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) e da resina Amberlite IRA 410 ($1,23 \pm 0,30 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$). O método proposto apresentou recuperação do As(V) acima de 90 % nas faixas de pH e força iônica avaliadas. A retenção do As(V) foi levemente afetada na presença dos ânions fosfato (recuperação de 83 %) e sulfato (recuperação de 62 %). Entretanto, na presença dos ânions carbonato e nitrato, a preferência foi pelo As(V) apresentando recuperações de 102 % e 118 %. Na análise de especiação de arsênio inorgânico em amostras sintéticas, as concentrações de As(III), As(V) e As(T) adicionadas ficaram próximas àquelas determinadas pela técnica DGT.

Na amostra do Ribeirão Claro, a concentração de arsênio total determinada antes da imersão foi de $11,36 \pm 0,86 \mu\text{g L}^{-1}$ e a determinada pela técnica DGT foi de $11,77 \pm 0,79 \mu\text{g L}^{-1}$, ou seja, uma recuperação de 106,3 % do arsênio total. Na mesma amostra, as recuperações do As(V) e As(III) foram de 108,0 % e 103,1 %, respectivamente.

Para a amostra do Córrego Furnas montante, a recuperação de As(III) foi de apenas 43,3 %, evidenciando que parte do As(III) oxidou-se para As(V) e o As(T) apresentou uma recuperação de 118,8 %. Na amostra do Córrego Furnas jusante, as recuperações de As(III), As(V) e As(T) foram de 75,2 %, 147,5 % e 103,9 %, respectivamente.

Comparando as porcentagens de recuperação do arsênio total nas amostras naturais utilizadas, conclui-se que o método aqui desenvolvido é eficaz para a análise de especiação de arsênio inorgânico *in situ* usando a técnica de difusão em filmes

finos por gradiente de concentração. Com o uso deste método desenvolvido evitam-se eventuais problemas de contaminação da amostra, alteração do estado de oxidação do(s) analito(s) durante a preservação da amostra, além de possibilitar a pré-concentração e amostragem seletiva do As(V) *in situ*.

8. REFERÊNCIAS

1. AZEVEDO, F.A.; CHASIN, A. A. M. **Metais: Gerenciamento da toxicidade**. São Paulo: Atheneu, 2003, 203p.
2. BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2.ed. Porto Alegre: Bookman, 2002, 622p.
3. BARRA et al. Especificação de Arsênio – Uma Revisão. **Química Nova**, n. 23, p. 58-70, abril 2000.
4. BENNETT et al. **New Diffusive Gradients in a Thin Film Technique for Measuring Inorganic Arsenic and Selenium (IV) Using a Titanium Dioxide Based Adsorbent**. *Analytical Chemistry*, n. 82, p. 7401–7407, Sept. 2010.
5. BENNETT et al. **Speciation of dissolved inorganic arsenic by diffusive gradients in thin films: selective binding of As III by 3-mercaptopropyl-functionalized silica gel**. *Analytical Chemistry*, n. 83, p. 8293-8299, Oct. 2011.
6. BRASIL. Fundação Nacional de Saúde - FUNASA. **Portaria nº 1469/2000**, de 29 de Dezembro de 2000: aprova o controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Brasília: Fundação Nacional de Saúde, 2001. 32 p. Disponível em: <http://portal.saude.gov.br/portal/arquivos/pdf/portaria_1469.pdf> Acesso em: 08 jan. 2013.
7. BRASIL. Ministério da Saúde - MS. **Portaria nº 518**, de 25 de Março de 2004. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 26 dez. 2004. Disponível em: <http://portal.saude.gov.br/portal/arquivos/pdf/portaria_518_2004.pdf > Acesso em: 08 jan. 2013.
8. BRASIL. Ministério da Saúde - MS. **Portaria nº 2914**, de 12 de Dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Disponível em: <http://portal.saude.gov.br/portal/arquivos/pdf/portaria_2914_12_12_2011.pdf> Acesso em: 08 jan. 2013.
9. BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. **Resolução nº 020**, de 18 de Junho de 1986. Estabelece a classificação das águas, doces, salobras e salinas do Território Nacional. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 30 jul. 1986. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res86/res2086.html>> Acesso em: 08 jan. 2013.

10. BURGUERA, M. et al. **Flow-injection atomic spectrometric determination of inorganic arsenic(III) and arsenic(V) species by use of an aluminium-column arsine generator and cold-trapping arsine collection.** *Analytica Chimica Acta*, v. 261, p.105-113, May 1992.
11. CAMPANHA, G.A.C. et al. **Geologia e estratigrafia da região das folhas Iporanga e Gruta do Diabo Vale do Ribeira, SP.** In: Congresso Brasileiro de Geologia, 34., 1986, Goiás, Anais 34º Congresso Brasileiro de Geologia, v.2, p.1059-1071, out. 1986.
12. CHABANI, M.; BENSMAILI, A. **Kinetic modelling of the retention of nitrates by Amberlite IRA 410.** *Desalination*, v.185, p. 509-515, Apr. 2005.
13. CLARISSE, O. et al. **Biomonitoring and assessment of monomethylmercury exposure in aqueous systems using the DGT technique.** *Science of the Total Environment*, v. 416, p. 449–454, Feb. 2012.
14. COLAÇO, C.D. **Determinação da fração lábil de mercúrio em águas fluviais.** 2012, 80p. Dissertação (Mestrado em Geociências e Meio Ambiente), Instituto de Geociências e Meio Ambiente, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, out. 2012.
15. COLAÇO, C.D. et al. **Coeficientes de difusão de metais em materiais não convencionais (agarose e acetato de celulose) usados na técnica de difusão em filmes finos por gradientes de concentração.** *Química Nova*, v. 35, n. 7, p. 1360-1364, jun. 2012.
16. COMITÊ DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIBEIRA DO IGUAPE. **Relatório Final – Programa circuito de desenvolvimento de capacidades em comitês de bacias hidrográficas brasileiros** < Disponível em:<http://geolig.igc.usp.br/geoproc/rs_ugrh_rb/app/RS-_1_Caracteriza%E7%E3o_geral_pag10_15.pdf>. Acesso em: 05 jan. 2013
17. CONCEIÇÃO, F.T.; BONOTTO, D.M. **Dose de exposição radiométrica e composição das rochas sedimentares e ígneas na bacia do rio Corumbataí (SP).** *Revista Brasileira de Geofísica*, v. 24, p. 37-48, jan. 2006.
18. CORNS, W.T. et al. **Development of an atomic fluorescence spectrometer for the hydride forming elements.** *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, n. 8, p. 71-77, 1993.

19. COTTA, J.A.O.; REZENDE, M.O.O.; PIOVANI, M.R. **Avaliação do teor de metais em sedimento do rio Betari no Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira, São Paulo, Brasil**. Química Nova, v. 29, n. 1, p.40-45, ago. 2006.
20. CUNHA, F.G. **Contaminação humana e ambiental por chumbo no Vale do Ribeira, nos Estados de São Paulo e Paraná, Brasil**. 2003, 125p. Tese (Doutorado), Universidade Estadual de Campinas, fev. 2003.
21. DAHLQVIST, R. et al. **Performance of the diffusive gradients in thin films technique for measuring Ca and Mg in freshwater**. Analytica Chimica Acta, n. 460, p. 247-256, 2002.
22. DAVISON, W.; ZHANG, H. **In situ speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels**. Nature, v. 367, p.546-548, Feb. 1994.
23. DENNEY, S.; SHERWOOD, J.; LEYDEN, J. **In situ measurements of labile Cu, Cd and Mn in river waters using DGT**. Science of the Total Environment, n. 389, p. 71-80, 1999.
24. DIVIS, P. et al. **Use of the diffusive gradients in thin films technique to evaluate (bio)available trace metal concentrations in river water**. Analytical Bioanalytical Chemistry, n. 387, p. 2239–2244, Jan. 2007.
25. ERNSTBERGER, H.; ZHANG, H.; DAVISON, W. **Determination of chromium speciation in natural systems using DGT**. Analytical Bioanalytical Chemistry, n. 373, p. 873-879, Jul. 2002.
26. FABIYI, F.A.S.; SILEO, M.A.; AREMU, O.A. **Hydride generation atomic absorption spectrophotometry method for the determination of arsenic at ultramicro levels**. Taylor & Francis Group, n. 38, p. 727-730, 2008.
27. FALEIROS, F. M. **Geologia e recursos minerais da Folha Apiaí – SG.22-X-B-V, Estados de São Paulo e Paraná**, Escala 1:100.000 – São Paulo: CPRM, 2012. 107 p.: il. Color + DVD.
28. FERGUSON, J. F.; GAVIS, J. **A review de arsenic of cycle in natural waters**. Water Research Pergamon Press, vol. 6, p. 1259-1274, 1972.

29. FERREIRA, J. A. **Definição da assinatura geoquímica multielemento secundária dos depósitos de Canoas e Perau – Vale do Ribeira – PR e sua aplicação como ferramenta na seleção de novas áreas potenciais para pesquisa mineral.** 2012, 155p. Dissertação (Mestrado - Geologia Regional), Universidade Estadual Paulista, 2012.
30. FIGUEIREDO, B.R.; BORBA, R.P.; ANGÉLICA, R.S. **Arsênio no Brasil e exposição humana.** Disponível em: <http://www.cprm.gov.br/publique/media/geo_med10.pdf> Acesso em: 20 jan. 2011.
31. FITZ, W. J. et al. **Rhizosphere characteristics of the arsenic hyperaccumulator *Pteris vittata* L. and monitoring of phytoremoval efficiency.** Environmental Science Technology, v. 37, n.21, p. 5008 – 5014, Nov. 2003.
32. FUNDAÇÃO NACIONAL DE SAÚDE – FUNASA. 2001. **Portaria nº 1.469/2000**, de 29 de dezembro de 2000: aprova o controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Brasília: Fundação Nacional de Saúde, 2001. 32 p. Disponível em < http://portal.saude.gov.br/portal/arquivos/pdf/portaria_1469.pdf> Acesso em: 28 dez. 2012.
33. GAO, Y. et al. **Mobility of radium and trace metals in sediments of the Winterbeek: Application of sequential extraction and DGT techniques.** Environmental Pollution, v.158, p. 2439 – 2445, Mar. 2010.
34. GARMO, Y.A.; DAVISON, W.; ZHANG, H. **Interactions of Trace Metals with Hydrogels and Filter Membranes Used in DET and DGT Techniques.** Environmental Science Technology, v. 42, n. 15, p. 5682–5687, May 2008.
35. GRIFFIN R. A.; JURINAK J. J. **Estimation of activity coefficients from the electrical conductivity of natural aquatic systems and soil extracts.** Soil Science, v. 116, p. 26–30, 1973.
36. HUNG, D.Q., NEKRASSOVA, O., COMPTON, R.G. **Analytical methods for inorganic arsenic in water: A review.** Talanta, v. 64, p. 269–277, May 2004.
37. INSTITUTO DE PESQUISAS E ESTUDOS FLORESTAIS – IPEF. **Plano Diretor do Projeto de Conservação dos Recursos Hídricos da Bacia do Rio Corumbataí.** Disponível em: <http://www.ipef.br/publicacoes/relatorios/plano_diretor_corumbatai.pdf> Acesso em: 04 jul. 2013.
38. JAIN, C.K., ALI, I. **Arsenic: Occurrence, toxicity and speciation techniques.** Water Research, v. 34, n. 17, p. 4304-4312, Feb. 2000.

39. KOFFLER, N.F. **Carta de declividade da bacia do rio Corumbataí para análise digital.** (SIG). Geografia, v.19, n.2, p.167-182, 1994.
40. LI, Y.H.; GREGORY, S. **Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments.** Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 38, p. 703-714, 1974.
41. LIANG, L. et al. **Determination of arsenic in ambient water at sub-part-per-trillion levels by hydride generation Pd coated platform collection and GFAAS detection.** Talanta, v.47, p. 569-583, Feb. 1998.
42. LOPES JR, I. et al. **Chumbo e arsênio nos sedimentos do rio Ribeira do Iguape, SP/PR.** Disponível em < http://www.cprm.gov.br/publique/media/geo_med14.pdf> Acesso em: 20 jul. 2013.
43. LUO, J. et al. **Performance Characteristics of Diffusive Gradients in Thin Films Equipped with a Binding Gel Layer Containing Precipitated Ferrihydrite for Measuring Arsenic(V), Selenium(VI), Vanadium(V), and Antimony(V).** Analytical Chemistry, v. 82, n. 21, p.8903 – 8909, Nov. 2010.
44. MACHADO, F.R.P. **Contribuição para o desenvolvimento de metodologia analítica aplicada à determinação de arsênio em águas superficiais.** 2010, 126p. Dissertação (Mestrado - Engenharia e Gestão da Água) Faculdade de Ciências e Tecnologia. Universidade Nova de Lisboa, Monte de Caparica, 2010.
45. MANDAL, B. K.; SUZUKI, K. T. **Arsenic round the world: a review.** Talanta, v. 58, p. 201-235, Feb. 2002.
46. MUNDUS, S.; et al. **Applicability of diffusive gradients in thin films for measuring Mn in soils and freshwater sediments.** Analytical Chemistry, n. 83, p. 8984–8991, Oct. 2011.
47. NATIONAL RESEARCH COUNCIL – NRC. **Arsenic in drinking water.** National Academy Press, 310 p., 1999. Disponível em < <http://www.nap.edu/openbook.php?isbn=0309063337>> Acesso em: 08 jul. 2013.
48. PANTHER, J.G. **Diffusive gradients in thin films for inorganic arsenic speciation and electrothermal atomic absorption spectrometry with a coupled microcolumn for trace metal speciation.** 2007, 342 f. Thesis (Doctor of Philosophy in Chemistry). University of Canterbury, New Zealand, 2007.

49. PANTHER, J.G. et al. **Development and application of the diffusive gradients in thin films technique for the measurement of total dissolved inorganic arsenic in waters.** *Analytica Chimica Acta*, v. 622, p. 133–142, Jun. 2008a.
50. PANTHER, J.G. et al. **Perfluorosulfonated Ionomer-Modified Diffusive Gradients in Thin Films: Tool for Inorganic Arsenic Speciation Analysis.** *Analytical Chemistry*, v. 80, n. 24, p. 9806–9811, Dec. 2008b.
51. PANTHER, J. G. et al. **Comparing dissolved reactive phosphorus measured by DGT with ferrihydrite and titanium dioxide adsorbents: Anionic interferences, adsorbent capacity and deployment time.** *Analytica Chimica Acta*, n. 698, p.20–26, May 2011.
52. PANTHER, J. G. et al. **DGT Measurement of Dissolved Aluminum Species in Waters: Comparing Chelex-100 and Titanium Dioxide-Based Adsorbents.** *Environmental Science Technology*, n. 46, p. 2267–2275, 2012.
53. PANTHER, J. G. et al. **Titanium dioxide-based DGT for measuring dissolved As(V), V(V), Sb(V), Mo(VI) and W(VI) in water.** *Talanta*, n. 105, p. 80 – 86, Feb. 2013.
54. PS ANALYTICAL. **Method for arsenic in drinking.** *Methods of analysis. Manual PS Analytical Ltda*, 2002.
55. SÁNCHEZ-RODAS, D. et al. **Atomic fluorescence spectrometry: a suitable detection technique in speciation studies for arsenic, selenium, antimony and Mercury.** *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 25, p.933-946, Apr. 2010.
56. SANTOS, L. M. G. **Avaliação e otimização de metodologias de determinação do arsênio total, As(III) e As(V) em amostras de água e alimentos e a relevância dos riscos por ingestão.** 2004. 119p. Tese (Doutorado em Vigilância Sanitária), Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde, Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, 2004.
57. SCALLY, S.; DAVISON, W.; ZHANG, H. **Diffusion coefficients of metals and metal complexes in hydrogels used in diffusive gradients in thin films.** *Analytica Chimica Acta*, v. 558, p. 222-229, Dec. 2006.
58. SHARMA, V. K.; SOHN, M. **Aquatic arsenic: Toxicity, speciation, transformations, and remediation.** *Environment International*, n. 35, p. 743–759, Feb. 2009.

59. SIGMA-ALDRICH. Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/supelco/10329?lang=pt®ion=BR>>. Acesso em: 10 abr. 2012.
60. SIGMA-ALDRICH. Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/supelco/10333U?lang=pt®ion=BR>>. Acesso em: 10 abr. 2012.
61. SMEDLEY, P.L.; KINNIBURGH, D.G. **A review of the source, behaviour and, waters**. Applied Geochemistry, n. 17, p.517-568, 2002.
62. STOLLENWERK, K. G. **Geochemical processes controlling transport of arsenic in groundwater: a review of adsorption**. In: WELCH, A. H. and STOLLENWERK, K. G. (Org.): Arsenic in groundwater: geochemistry and occurrence. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2003. p. 67-100.
63. TAKASE, I. et al. **A geração química de vapor em espectrometria atômica**. Química Nova, v. 25, n. 6b, p.1132-1144, dez. 2002.
64. TAKENO, N. **Atlas of Eh-pH diagrams**. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Geological Survey of Japan, Japan, 2005, 287p. Disponível em <http://www.fssm.ucam.ac.ma/biblioadmin/opac_css/chimie/Atlas_Eh-pH_diagramms.pdf> Acesso em: 10 Apr. 2012.
65. TEMPLETON, D.M. et al. Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches (IUPAC Recommendations 2000). **Pure Applied Chemistry**, vol. 72, n. 8, p. 1453-1470, 2000.
66. TONELLO, P. et al. **Determination of labile inorganic and organic species of Al and Cu in river waters using the diffusive gradients in thin films technique**. Analytical and Bioanalytical Chemistry, n. 399, p. 2563-2570, Mar. 2011.
67. UGGERUD, H.; LUND, W. **Use of thiourea in the determination of arsenic, antimony, bismuth, selenium and tellurium by hydride generation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry**. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, v. 10, p. 405-408, May 1995.
68. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – EPA. **Arsenic occurrence in public drinking water supplies**. Washington: US, EPA. Office of Ground Water and Drinking Water, 2000. Disponível em: <<http://www.epa.gov/ogwdw/arsenic/pdfs/occurrence.pdf>>. Acesso em: 27 Dec. 2012.

69. VAN DER VEEKEN, P.L.R.; PINHEIRO, J.P.; VAN LEEUWEN, H.P. **Metal speciation by DGT/DET in colloidal complex systems**. Environmental Science Technology, n. 42, p. 8835–8840, Sept. 2008.

70. VANDENHOVE, H. et al. **Method of diffusive gradients in thin films (DGT) compared with other soil testing methods to predict uranium phytoavailability**. Science of the Total Environment, n. 373, p. 542–555, Jan. 2007.

71. VERWEIJ, W. **Program Chemical Equilibria in Aquatic Systems (CHEAQS) Pro Version P2013.1**, 1999 – 2013.

72. WARNKEN, K. W.; ZHANG, H.; DAVISON, W. **Performance characteristics of suspended particulate reagent-iminodiacetate as a binding agent for diffusive gradients in thin films**. Analytica Chimica Acta, n. 508, p. 41-51, Nov. 2004.

73. WHATMAN. Disponível em: < <http://www.whatman.com/IonExchangePapers.Aspx> > Acesso em: 10 Aug. 2011.

74. WELCH, A. H.; STOLLENWERK, K. G. **Arsenic in groundwater: geochemistry and occurrence**. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2003. 475 p.

75. WILLIAMS, P. N. et al. **Organic matter—solid phase interactions are critical for predicting arsenic release and plant uptake in Bangladesh paddy soils**. Environmental Science Technology, v. 45, n. 14, p. 6080–6087, Jun. 2011.

76. WORLD HEALTH ORGANIZATION – WHO. **Arsenic in Drinking Water**. Fact sheet Number 372, 2012. Disponível em <<http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs372/en/>> Acesso em: 13 jun. 2013.

77. YOKEL, R.A., LASLEY, S.M.; DORMAN, D.C. **The speciation of metals in mammals influences their toxic kinetics and toxic dynamics and therefore human health risk assessment**. Journal of Toxicology and Environmental Health, parte B, v. 9, n.1, p. 63-85, Feb. 2006.

78. ZAINÉ, J. E. **Geologia da formação Rio Claro na folha Rio Claro (SP)**. 1994, 98p. Dissertação (Mestrado em Geologia Regional), Universidade Estadual Paulista, 1994.

79. ZAINÉ, M. F.; PERINOTTO, J. A. J. **Patrimônios Naturais e História Geológica da Região de Rio Claro – SP**. 1996, 91p. Editora Câmara Municipal de Rio Claro e Arquivo Público e Histórico do Município de Rio Claro, 1996.

80. ZAMBETTA, P. M. A. **Espécies químicas inorgânicas (Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb e Sn) no sedimento e nos sólidos em suspensão do rio Corumbataí, SP.** 2006. 74p. Dissertação (Mestrado em Ecologia de Agroecossistemas), Universidade de São Paulo, 2006.
81. ZHANG, H.; DAVISON, W. **Performance characteristics of diffusion gradients in thin films for the in situ measurement of trace metals in aqueous solution.** Analytical Chemistry, v. 67, n. 19, p. 3391-3400, Oct. 1995.
82. ZHANG, H.; DAVISON, W. **Diffusional characteristics of hydrogels used In DGT and DET techniques.** Analytica Chimica Acta, v. 398, p. 329–340, 1999.
83. ZHANG, H. et al. **In situ measurement of dissolved phosphorous in natural waters using DGT.** Analytica Chimica Acta, v. 370, p. 29-38, Apr. 1998.
84. ZHANG, H. et al. **In situ measurements of solution concentrations and fluxes of trace metals in soils using DGT.** Environmental Science Technology, v. 32, n. 5, p. 704-710, Jan.1998.
85. ZHANG, H. **In-situ speciation of Ni and Zn in freshwaters: comparison between DGT measurements and speciation models.** Environmental Science Technology, v. 38, n. 5, p.1421-1427, Mar. 2004.

9. BIBLIOGRAFIA CONSULTADA

1. ALFARO-DE LA TORRE, M. C.; BEAULIEU, P. Y.; TESSIER, A. ***In situ* measurement of trace metals in lake water using the dialysis and DGT techniques**. *Analytica Chimica Acta*, n. 418, p. 53-68, Apr. 2000.
2. ANDERSON, R.K.; THOMPSON, M.; CULBARD, E. **Selective Reduction of Arsenic Species by Continuous Hydride Generation**. *Analyst*, v. 111, p. 1143-1152, Oct. 1986.
3. BORBA, R.P.; FIGUEIREDO, B.R. **A influência das condições geoquímicas na oxidação da arsenopirita e na mobilidade do arsênio em ambientes superficiais tropicais**. *Revista Brasileira de Geociências*, v. 34, n. 4, p. 489-500, dez. 2004.
4. BORBA, R. P.; FIGUEIREDO, B.R.; CAVALCANTI, J.A. **Arsênio na água subterrânea em Ouro Preto e Mariana, Quadrilátero Ferrífero (MG)**. *Revista Escola de Minas*, v. 57, n. 1, jan./mar. 2004.
5. BORBA, R.P. et al. **Estudo da especiação de arsênio inorgânico e determinação de arsênio total no monitoramento ambiental da qualidade de águas subterrâneas**. *Química Nova*, v. 32, n. 4, p. 970-975, 2009.
6. BURGUERA, M.; BURGUERA, J.L. **Analytical methodology for speciation of arsenic in environmental and biological samples**. *Talanta*, v. 44, n. 9, p. 1581-1604, Feb. 1997.
7. DAS, D. et al. **Arsenic Contamination in Groundwater in Six Districts of West Bengal, India: the Biggest Arsenic Calamity in the World**. *Analyst*, v.119, p.168-170, Dec. 1994.
8. EDWARDS, K.J. et al. **Microbial oxidation of pyrite: experiments using microorganisms from an extreme acidic environment**. *American Mineralogist*, v. 83, p.1444-1453, Aug. 1998.
9. FIGUEIREDO, B.R.; CAPITANI, E. M. de; GITAHY, L. C. **Exposição humana à contaminação por chumbo e arsênio no Vale do Ribeira (SP-PR)**. Disponível em <<http://www.bvsde.paho.org/bvsacd/cd25/exposicao.pdf>> Acesso em 20 jan. 2011.

10. GOMEZ-ARIZA et al. **Evaluation of atomic fluorescence spectrometry as a sensitive detection technique for arsenic speciation**. Applied Organometallic Chemistry, v. 12, p. 439–447, 1998.
11. HOSSAIN, M. F. **Arsenic contamination in Bangladesh — an overview**. Agriculture, Ecosystems & Environment, v. 113, p. 1-16, Oct. 2005.
12. ITAI, T. et al. **Variations in the redox state of As and Fe measured by X-ray absorption spectroscopy in aquifers of Bangladesh and their effect on As adsorption**. Applied Geochemistry, n. 25, p. 34–47, 2010.
13. LOPES, W.L. **Determinação das concentrações biodisponíveis de arsênio e selênio em amostras de sedimentos por espectrometria de emissão ótica com fonte de plasma utilizando o analisador CMA (analisador concomitante de metais) para geração de hidretos e para minimização de interferências**. 2006, 89p. Dissertação (Mestrado - Geoquímica Ambiental), Universidade Federal Fluminense, 2006.
14. MORETTO, A.L. **Determinação de arsênio por espectrometria de absorção atômica com geração de hidreto em um sistema de injeção em fluxo**. 2001, 116p. Tese (Doutorado), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.
15. NORDSTRON, D.K.; SOUTHAM, G. **Geomicrobiology of sulphide mineral oxidation**. Mineralogical Society of America, Reviews in Mineralogy and Geochemistry, v.35, p.361-390, 1997.
16. PERROTTA, M.M; NETO, M.C.C. **Potencial aurífero no Vale do Ribeira estimada por meio de um sistema de informações geográficas**. Revista Brasileira de Geociências, n. 29, p. 639-648, 1999.
17. PLUMLEE, G.S. **The environmental geology of mineral deposits**. In: G.S. Plumlee & M.J. Logsdon, (Eds.). The environmental geochemistry of mineral deposits, Part A: Processes, techniques, and health issues. Society of Economic Geologists, Reviews in Economic Geology, n. 6, p. 71-116, 1999.
18. REZENDE, P.S. **Avaliação da distribuição e mobilidade de elementos traço em sedimentos da Bacia Hidrográfica do Rio São Francisco**. 2009. 128p. Dissertação (Mestrado - Química Analítica), Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.

19. SALATI, E. **Análise ambiental sintética e qualidade da água do rio Corumbataí (SP) como subsídio para o planejamento regional integrado da bacia de drenagem do rio Corumbataí.** São Carlos, 1996. 198 p. Tese (Doutorado), Universidade Federal de São Carlos, 1996.
20. SHRAIM, A.; CHISWELL, B.; OLSZOWY, H. **Speciation of arsenic by hydride generation-atomic absorption spectrometry (HG-AAS) in hydrochloric acid reaction medium.** Talanta, v.50, p.1109-1127, Jul. 1999.
21. SILVA, R.H. P. **Geoquímica e impacto ambiental do arsênio no Vale do Ribeira (SP-PR).** 1997.122p. Dissertação (Mestrado em Geociências), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.
22. SILVA, W. G. P. **Estudo da dinâmica química do arsênio no resíduo da Companhia Mercantil Ingá.** 2005. 62 p. Tese (Doutorado em Agronomia), Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2005.
23. SPERLING, E.V. **Considerações sobre o Problema do Arsênio em Águas de Abastecimento.** VI Simpósio Ítalo Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, ABES - Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2002.
24. TERCIER, M. L., BUFFLE, J. **Antifouling Membrane-Covered Voltammetric Microsensor for in Situ Measurements in Natural Waters.** Analytical Chemistry, v. 68, p. 3670 - 3678, Oct.1996.
25. VAN LOON, J.C.; BAREFOOT, R.R. **Overview of Analytical Methods for Elemental Speciation.** Analyst, v. 117, p. 563-570, Marc. 1992.

APÊNDICES**APÊNDICE A - Relação entre as massas de As(V) e o tempo no método da câmara de difusão na presença de 0,015 mol L⁻¹ NaCl.**

Tempo (s)	Massa de As(V) (ng)
0	0,00
300	18,03
900	234,75
1200	461,19
1800	1124,68
2400	1323,28
3000	1716,52
3600	2023,35
4500	2414,81
5400	3035,34
6300	3722,44
7500	4403,14

APÊNDICE B - Relação entre as massas de As(V) e o tempo no método da câmara de difusão na presença de 0,015 mol L⁻¹ NaNO₃.

Tempo (s)	Massa de As(V) (ng)
0	0,00
300	37,15
900	340,94
1200	442,55
1800	701,54
2400	940,82
3000	1259,97
3600	1445,28
4500	1849,87
5400	2276,71
6300	2583,73
7200	2965,10

APÊNDICE C - Relação entre as massas de As(III) e o tempo no método da câmara de difusão na presença de 0,015 mol L⁻¹ NaCl.

Tempo (s)	Massa de As(III) (ng)
0	0,00
600	267,21
900	602,99
1200	895,68
1500	1291,00
1800	1743,92
2400	2462,02
3000	3244,98
5400	6641,86
7200	6912,41

APÊNDICE D - Relação entre as massas de As(III) e o tempo no método da câmara de difusão na presença de 0,015 mol L⁻¹ NaNO₃.

Tempo (s)	Massa de As(III) (ng)
0	0,00
300	77,44
600	255,30
1200	764,72
1500	1043,07
1800	1387,30
3000	2282,00
3660	2651,61
4560	3549,81
5400	4889,04
6300	5654,96
7200	6493,51

APÊNDICE E - Massa de As(V) retida pela membrana DE81 no período de 23 h de imersão.

Tempo (h)	Massa (ng)
0	0,00
0,5	16,78
1	25,01
2	40,15
4	64,04
6	68,10
8	68,18
11	60,75
23	60,75

APÊNDICE F - Massa de As(V) e As(III) retida pela membrana DE81 no período de 6 h de imersão.

Tempo (h)	Massa As (V) (ng)	Massa As(III) ng
0	0,00	0,00
0,5	16,78	< LD
1	25,01	< LD
2	40,15	6,03
4	64,04	4,00
6	68,10	5,07

APÊNDICE G - Massa de As(V) retida pela resina Amberlite IRA 410 no período de 48 h de imersão.

Tempo (h)	Massa (ng)
0	0,00
2	72,18
4	137,82
6	146,29
8	166,64
10	162,20
13	250,48
24	160,41
36	212,76
48	59,94

APÊNDICE H - Massa de As(V) e As(III) retida pela resina Amberlite IRA 410 no período de 8 h de imersão.

Tempo (h)	Massa As(V) (ng)	Massa As(III) (ng)
0	0,00	0,00
2	72,18	12,17
4	100,05	10,98
6	146,29	11,15
8	166,64	13,46

APÊNDICE I - Massa de As(V) retida pela resina Amberlite IRA 910 no período de 24 h de imersão.

Tempo (h)	Massa (ng)
0	0,00
2	96,65
4	176,71
6	249,13
8	280,39
10	314,67
12	192,94
24	82,87

APÊNDICE J - Massa de As(V) e As(III) retida pela resina Amberlite IRA 910 no período de 8 h de imersão.

Tempo (h)	Massa As(V) (ng)	Massa As(III) ng
0	0,00	0,00
2	96,65	26,42
4	176,71	20,92
6	249,13	16,87
8	280,39	20,53

APÊNDICE K - Retenção de As(V) em função do tempo pelo disco de resina Amberlite IRA 910 na curva de imersão de 8 h (FI=0,015 mol L⁻¹ NaCl, pH=5,5, T=23,1 ± 0,2 °C).

Tempo (s)	Massa de As(V) (ng)
0	0,00
7200	96,65
14400	176,71
21600	249,13
28800	280,39

APÊNDICE L - Retenção de As(V) em função do tempo pelo disco de resina Amberlite IRA 910 na curva de imersão de 8 h (FI=0,015 mol L⁻¹ NaNO₃, pH=5,5, T=23,1 ± 0,2 °C).

Tempo (s)	Massa de As(V) (ng)
0	0,00
7200	117,57
14400	186,92
21600	249,34
28800	247,22

APÊNDICE M - Efeito da concentração hidrogeniônica na retenção do As(V) pela resina Amberlite IRA 910.

pH	C_{DGT}/C_{SOL}	SD
3,0	0,52	0,07
5,0	0,98	0,15
7,0	1,12	0,05
9,0	1,04	0,12

APÊNDICE N - Razão entre as concentrações de As(V) no DGT e na solução em diferentes concentrações de NaCl.

FI (mol L⁻¹)	C_{DGT}/C_{SOL}	SD
0,001	1,135	0,102
0,010	1,260	0,062
0,015	1,221	0,050
0,050	0,860	0,036
0,100	0,348	0,018