

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
“Júlio de Mesquita Filho”  
Instituto de Geociências e Ciências Exatas  
Câmpus de Rio Claro

LUCAS PELLEGRINI ELIAS

Fracionamento químico e especiação *in situ* de As em áreas alagadas (Nhecolândia - MS) utilizando a técnica de Difusão em Filmes Finos por Gradiente de Concentração (DGT)

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
“Júlio de Mesquita Filho”  
Instituto de Geociências e Ciências Exatas  
Câmpus de Rio Claro

LUCAS PELLEGRINI ELIAS

Fracionamento químico e especiação *in situ* de As em áreas alagadas (Nhecolândia - MS) utilizando a técnica de Difusão em Filmes Finos por Gradiente de Concentração (DGT)

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 a obtenção do título de Mestre em Geociências e Meio Ambiente.

Orientador: Prof. Dr. Amauri Antonio Menegário

Rio Claro - SP  
2020

E42f

Elias, Lucas Pellegrini

Fracionamento químico e especiação in situ de As em áreas alagadas (Nhecolândia - MS) utilizando a técnica de Difusão em Filmes Finos por Gradiente de Concentração (DGT) / Lucas Pellegrini Elias. -- Rio Claro, 2020

70 f. : il., tabs., fotos, mapas

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro

Orientador: Amauri Antonio Menegário

1. arsênio. 2. DGT. 3. especiação. 4. fracionamento químico. 5. lagoas. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

# LUCAS PELLEGRINI ELIAS

## Fracionamento químico e especiação *in situ* de As em áreas alagadas (Nhecolândia - MS) utilizando a técnica de Difusão em Filmes Finos por Gradiente de Concentração (DGT)

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 a obtenção do título de Mestre em Geociências e Meio Ambiente.

### **Comissão examinadora**

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

Profa. Dra. Anne Hélène Fostier  
IQ/UNICAMP – Campinas/SP

Dra. Melina Borges Teixeira Zanatta  
CEA/UNESP – Rio Claro/SP

Conceito: Aprovado

Rio Claro/SP, 14 de julho de 2020

## **AGRADECIMENTOS**

A minha família por todo incentivo ao longo dessa caminhada;

Ao Prof. Dr. Amauri Antonio Menegário pela amizade, oportunidades e orientações;

A Comissão Examinadora pela avaliação deste trabalho, composta pela Profa. Dra. Anne Hélène Fostier, Dra. Melina Borges Teixeira Zanatta, Dr. Carlos Alfredo Suárez e Prof. Dr. Laurent Philippe Barbiero;

Aos funcionários do Centro de Estudos Ambientais (CEA) da Unesp Rio Claro por todo o apoio técnico e de infraestrutura;

Ao Programa de Pós-Graduação em Geociências e Meio Ambiente;

Às secretárias Rosangela Vacello e Lauren C. G. dos Santos pelas orientações referentes ao Programa, aos prazos e ao curso;

Aos colegas do Grupo de Estudo e Desenvolvimento Metodológico em Biogeoquímica (GEMB) por todo auxílio nesse período, em especial ao Carlos Eduardo Eismann (Kadu), Hendryk Gemeiner e Jorge Pedrobom;

A Moradia Estudantil pelo acolhimento no meu período de graduação. Sou grato a todas as pessoas com quem tive a oportunidade de conviver nesse espaço de luta e aprendizado;

A toda a equipe da Biblioteca Unesp campus de Rio Claro;

A todos os docentes, funcionários e estudantes que lutam por um ensino público, gratuito e de qualidade;

Agradeço a todos os meus amigos e amigas que estiveram comigo nessa vivência acadêmica, em especial ao Ubiran Martins, Matheus Moura, Rodolfo Bassani e Wilson Casemiro;

À Lilian pelo companheirismo, pelos ensinamentos, puxões de orelha e por todo o carinho nesses anos;

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) (nº 2016/14227-5) por todo apoio financeiro.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

## RESUMO

Distribuído de maneira heterogênea na Crosta, o arsênio (As) é um elemento biodisponível nos mais variados sistemas ambientais. Sob quatro estados de oxidação, é caracterizado por suas espécies orgânicas e inorgânicas ( $As^V$  e  $As^{III}$ ), sendo estas últimas as mais tóxicas. Considerado como não-essencial aos processos biológicos, também pode apresentar propriedades nocivas aos seres vivos quando expostos a altas concentrações, principalmente no que diz respeito às suas espécies inorgânicas. Apesar de sua presença no ambiente estar relacionada a processos naturais, tais como intemperismo, vulcanismo e atividades biológicas, a mobilização do arsênio também é resultante de ações antrópicas, como mineração, atividades industriais e agrícolas. A biotransformação desses compostos é regular, formando espécies voláteis que podem ser adsorvidas, lixiviadas, reduzidas etc. Diante desta problemática, torna-se fundamental o monitoramento deste elemento, sobretudo nos sistemas aquáticos. Portanto, o aprimoramento de métodos analíticos é essencial para a determinação, especiação e possível mitigação de seus impactos. Com isso, a técnica de Difusão em Filmes Finos por Gradiente de Concentração (DGT) surge como uma significativa ferramenta para a avaliação *in situ* de arsênio, selecionando e pré-concentrando o analito no sistema a ser monitorado. Permitindo a determinação das frações lábeis dos elementos em baixas concentrações, os dispositivos apontam características robustas para aplicação em diferentes ambientes, apresentando a vantagem de preservar as espécies sorvidas e permitindo amostragens por longos períodos. Em vista da contaminação de arsênio em diferentes áreas do Pantanal brasileiro, a aplicação da técnica se deu na sub-região da Nhecolândia (MS). Esta área é caracterizada por suas complexas características hidrológicas e hidroquímicas e pela presença natural desse elemento em suas águas. Determinações *in situ* foram realizadas, nas quais dispositivos foram imersos em três lagoas distintas para avaliar o comportamento biogeoquímico de arsênio e a sua biodisponibilidade no ambiente. Amostras foram coletadas de ambas as lagoas para a avaliação *in lab* do elemento em diferentes frações. Os resultados obtidos indicam a presença de suas espécies inorgânicas nas águas superficiais das lagoas, em diferentes concentrações.

Palavras-chave: arsênio. DGT. especiação. fracionamento químico. lagoas.

## ABSTRACT

Heterogeneously distributed in the crust, arsenic (As) is a bioavailable element in various environmental systems. Under four oxidation states, it is characterized by its organic and inorganic species ( $\text{As}^{\text{V}}$  and  $\text{As}^{\text{III}}$ ), the latter being the most toxic. Considered as non-essential to biological processes, As can be one of the most harmful pollutants to living beings under high exposures, especially with regard to its inorganic species. Although its presence in the environment is related to natural processes, As mobilization is also the result of anthropic actions, such as industrial and agricultural activities and mining. The biotransformation of these compounds is regular, forming volatile species, which can be adsorbed, leached, reduced etc. In view of this problem, monitoring of this element is essential, especially in aquatic systems. Therefore, the improvement of analytical methods is crucial for the determination, speciation analysis and possible mitigation of impacts. Thus, the Diffusive Gradients in Thin films technique (DGT) emerges as a significant tool for the *in situ* assessment of As as well as for selecting and pre-concentrating the analyte in the system to be monitored. Allowing the determination of labile fractions of the analytes in low concentrations, the devices point out robust characteristics for application in different systems, presenting the advantage of preserving the adsorbed species and allowing sampling for long periods. In view of the arsenic contamination in different areas of the Brazilian Pantanal, DGT was applied in lakes of the Nhecolândia (MS) sub-region. This area is characterized by its complex hydrological and hydrochemical systems and by the natural presence of this element in its waters. *In situ* determinations were performed, in which DGT devices were immersed in three distinct lakes to assess the biogeochemical behavior of arsenic and bioavailability in the environment. Samples were collected from both lakes for *in lab* evaluation of the element in different fractions. The results obtained indicate the presence of their inorganic species in surface waters of the lakes, in different concentrations.

Keywords: arsenic. DGT. speciation. chemical fractionation. lakes.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Transferência ambiental do arsênio.....	10
Figura 2 - O ciclo hidrológico com volumes em trilhões de litros por dia.....	12
Figura 3 - Esquema do dispositivo DGT.....	16
Figura 4 - Procedimentos envolvidos na técnica DGT .....	17
Figura 5 - Representação de um gradiente de concentração em um conjunto de resinas .....	19
Figura 6 - Representação do iCAP Q ICP-MS e principais componentes.....	24
Figura 7 - Mapa dos limites entre os biomas.....	25
Figura 8 - Mapa dos sistemas pedoclimáticos do Bioma Pantanal .....	28
Figura 9 - Delimitação das sub-regiões do Pantanal.....	30
Figura 10 - Câmara de difusão em acrílico.....	35
Figura 11 - Montagem dos dispositivos empregues na expedição de campo.....	38
Figura 12 - Imagem de satélite das lagoas amostradas na expedição de campo.....	39
Figura 13 - Lagoa SR-04 (verde) .....	40
Figura 14 - Lagoa SR-06 (preta) .....	41
Figura 15 - Lagoa SR-07 (cristalina) .....	42
Figura 16 - Coeficiente de difusão de $As^V$ pelo método da câmara de difusão utilizando filtro de Nitrato de Celulose (NC).....	45
Figura 17 - Coeficiente de difusão de $As^V$ pelo método da câmara de difusão utilizando filtro de Ultrafiltração (UF) .....	45
Figura 18 - Concentrações de arsênio na lagoa SR-04 (verde) .....	50
Figura 19 - Concentrações de arsênio na lagoa SR-06 (preta).....	51
Figura 20 - Concentrações de arsênio na lagoa SR-07 (cristalina).....	52



## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	07
2. OBJETIVOS .....	09
3. REFERENCIAL TEÓRICO .....	09
3.1. Arsênio .....	09
3.2. Arsênio em águas naturais .....	12
3.3. Análise de especiação e fracionamento químico .....	14
3.4. Técnica DGT – Informações gerais e princípios .....	15
3.5. Aplicações da técnica DGT na determinação e especiação de arsênio .....	19
3.6. ICP-MS.....	24
4. ARÉA DE ESTUDO: NHECOLÂNDIA.....	25
5. MATERIAIS .....	32
5.1. Equipamentos e acessórios.....	32
5.2. Reagentes.....	33
6. MÉTODOS.....	34
6.1. Coeficiente de difusão do $As^V$ utilizando o método da câmara de difusão.....	34
6.2. Fracionamento de $As^V$ na presença de substâncias húmicas.....	36
6.3. Retenção e fator de eluição de $As^{III}$ e $As^V$ .....	36
6.4. Montagem dos dispositivos.....	37
6.5. Amostragem e imersão de DGT em campo.....	38
6.6. Coleta de amostras.....	42
6.7. Eluição de arsênio.....	43
6.8. Coeficiente de difusão ajustado.....	43
6.9. Determinação de arsênio via ICP-MS.....	43
7. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	44
7.1. Coeficiente de difusão do $As^V$ utilizando o método da câmara de difusão.....	44
7.2. Fracionamento de $As^V$ na presença de substâncias húmicas.....	46
7.3. Retenção e fator de eluição de $As^{III}$ e $As^V$ .....	46
7.4. Coeficiente de difusão ajustado .....	47

7.5. Fracionamento e especiação química <i>in situ</i> de arsênio nas lagoas da Nhecolândia.....	48
8. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	52
REFERÊNCIAS .....	54
BIBLIOGRAFIA CONSULTADA .....	59
APÊNDICES.....	62
APÊNDICE A – Parâmetros físico-químicos avaliados na lagoa SR-04 (verde).....	62
APÊNDICE B – Parâmetros físico-químicos avaliados na lagoa SR-06 (preta).....	62
APÊNDICE C – Parâmetros físico-químicos avaliados na lagoa SR-07 (cristalina)....	62
APÊNDICE D – Relação entre as massas de As <sup>V</sup> e o tempo no método da câmara de difusão, utilizando filtro de nitrato de celulose (NC) na presença de 0,03 mol L <sup>-1</sup> NaCl.....	63
APÊNDICE E – Relação entre as massas de As <sup>V</sup> e o tempo no método da câmara de difusão, utilizando filtro de ultrafiltração (UF) na presença de 0,03 mol L <sup>-1</sup> NaCl.....	63
APÊNDICE F – Relação massa e tempo para obtenção do D <sub>As<sup>III</sup></sub> nas condições da Lagoa SR-04, utilizando dispositivos otimizados com resinas de mercapto-sílica e filtros de diferentes porosidades (NC e UF) .....	64
APÊNDICE G – Relação massa e tempo para obtenção do D <sub>As<sup>III</sup></sub> nas condições da Lagoa SR-06, utilizando dispositivos otimizados com resinas de mercapto-sílica e filtros de diferentes porosidades (NC e UF) .....	65
APÊNDICE H – Relação massa e tempo para obtenção do D <sub>As<sup>III</sup></sub> nas condições da Lagoa SR-07, utilizando dispositivos otimizados com resinas de mercapto-sílica e filtros de diferentes porosidades (NC e UF) .....	66
APÊNDICE I – Relação massa e tempo para obtenção do D <sub>As<sup>V</sup></sub> nas condições da Lagoa SR-04, utilizando dispositivos otimizados com resinas de ZrO <sub>2</sub> e filtros de diferentes porosidades (NC e UF) .....	67
APÊNDICE J – Relação massa e tempo para obtenção do D <sub>As<sup>V</sup></sub> nas condições da Lagoa SR-06, utilizando dispositivos otimizados com resinas de ZrO <sub>2</sub> e filtros de diferentes porosidades (NC e UF) .....	68
APÊNDICE K – Relação massa e tempo para obtenção do D <sub>As<sup>V</sup></sub> nas condições da Lagoa SR-07, utilizando dispositivos otimizados com resinas de ZrO <sub>2</sub> e filtros de diferentes porosidades (NC e UF) .....	69
APÊNDICE L – Concentrações de arsênio inorgânico (µg L <sup>-1</sup> ) na Lagoa SR-04 (verde).....	70
APÊNDICE M – Concentrações de arsênio inorgânico (µg L <sup>-1</sup> ) na Lagoa SR-06 (preta) .....	70
APÊNDICE N – Concentrações de arsênio inorgânico (µg L <sup>-1</sup> ) na Lagoa SR-07 (cristalina) .....	70

## 1. INTRODUÇÃO

O arsênio é um elemento biogeoquímico disponível nos diversos sistemas do planeta e suas origens no ambiente podem ser tanto naturais quanto antropogênicas. Considerado um problema global emergente, este analito é potencialmente tóxico, podendo causar múltiplos efeitos colaterais nos seres vivos em decorrência da exposição a altas concentrações. Conseqüentemente, tem sido monitorado por conselhos ambientais e pela Organização Mundial da Saúde (OMS).

Existente sob quatro estados de oxidação, o arsênio é caracterizado por suas espécies orgânicas e inorgânicas, sendo essas últimas as mais prejudiciais. Suas transformações são relacionadas a fatores geoquímicos e suas fontes na litosfera, hidrosfera e atmosfera possuem diferenciados níveis de concentrações. A biotransformação destes compostos é regular, formando espécies voláteis, possíveis de serem adsorvidas, lixiviadas, reduzidas etc.

O arsênio é considerado uma substância carcinogênica para os seres humanos e de acordo com a OMS, a concentração desse analito em águas potáveis devem ser menores do que  $10 \mu\text{g L}^{-1}$ . No entanto, elevadas concentrações de arsênio no ambiente, principalmente em aquíferos, têm sido relatadas no decorrer dos anos, com exemplos desastrosos no abastecimento de água em diversas regiões do planeta. Compreendendo os possíveis riscos relacionados a este elemento, torna-se fundamental o conhecimento de sua disponibilidade, seu comportamento biogeoquímico nos monitoramentos ambientais e sobretudo, o aprimoramento de métodos analíticos para a determinação, separação e mitigação de seus possíveis impactos.

A técnica de Difusão em Filmes Finos por Gradiente de Concentração (em inglês, *Diffusive Gradients in Thin Films – DGT*) vem se consolidando como uma importante ferramenta para o monitoramento ambiental, na pré-concentração e na especiação de diversos elementos, seja *in situ* ou *in lab*. Permitindo a determinação das frações lábeis dos analitos em baixas concentrações, os dispositivos apontam características robustas para a aplicação em diferentes sistemas, apresentando a vantagem de preservar as espécies adsorvidas e de reduzir possíveis contaminações, possibilitando assim, a amostragem por longos períodos. Diversas referências já foram publicadas acerca da técnica, apresentando pesquisas intensas e desenvolvimento de novas metodologias, exibindo diferentes exemplos de usos e

aplicabilidades nos monitoramentos ambientais e industriais. Com o propósito de aprofundamento dos princípios teóricos aplicados neste projeto, fora levantado referências que avaliavam e apresentavam a aplicação da técnica DGT para determinação de arsênio em variadas matrizes aquáticas e soluções sintéticas. Alguns desses ensaios serão apresentados posteriormente, no decorrer deste trabalho, evidenciando apenas dois estudos principais que embasaram e nortearam a aplicação da técnica para a mensuração do analito.

O primeiro é o estudo realizado por Bennett e colaboradores (2010), que teve como propósito a especiação de arsênio inorgânico dissolvido, utilizando o ligante de sílica funcionalizada com 3-Mercaptopropyl (mercapto-sílica) para a retenção seletiva de  $As^{III}$ , enquanto o segundo experimento foi elaborado por Sun e colaboradores (2014), visando a mensuração de arsênio inorgânico total, utilizando dispositivos aperfeiçoados com a resina de Dióxido de Zircônio ( $ZrO_2$ ).

Assim, na presente proposta, a aplicação da técnica ocorreu em uma sub-região do Pantanal brasileiro, no estado de Mato Grosso do Sul, denominada Nhecolândia. Distrito pertencente ao município de Corumbá (MS), esta área apresenta-se de maneira única devido às belas paisagens, rica biodiversidade e presença de milhares de lagoas geoquimicamente heterogêneas. Além de suas características fisiográficas singulares, foram constatadas nessas lagoas a ocorrência natural de arsênio em elevadas concentrações. Portanto, com o intuito de auxiliar e aprofundar os estudos biogeoquímicos empreendidos nesta região, dispositivos DGT foram imersos nas águas superficiais de três lagoas localizadas nas proximidades da fazenda São Roque, a fim de realizar o fracionamento químico de arsênio e a sua análise de especiação, com o intuito de compreender o comportamento do elemento no sistema aquático da região.

Em vista disso, nos capítulos subsequentes serão abordadas e mais bem descritas as características físico-químicas do arsênio e sua biodisponibilidade em ambientes aquáticos, apresentando em seguida os fundamentos metodológicos da técnica DGT e estudos de validação para a mensuração e análise de especiação do analito alvo. Por fim, será caracterizada a área de aplicação dos dispositivos, enfatizando a descrição da sub-região estudada e as principais propriedades daquele ambiente.

## 2. OBJETIVOS

Realizar através da técnica de Difusão em Filmes Finos por Gradiente de Concentração (DGT) a especiação e o fracionamento químico de arsênio inorgânico em três lagoas distintas, localizadas na sub-região pantaneira da Nhecolândia (MS), com o intuito de se avaliar as concentrações do elemento e o seu comportamento biogeoquímico nas águas da região.

## 3. REFERENCIAL TEÓRICO

### 3.1. Arsênio

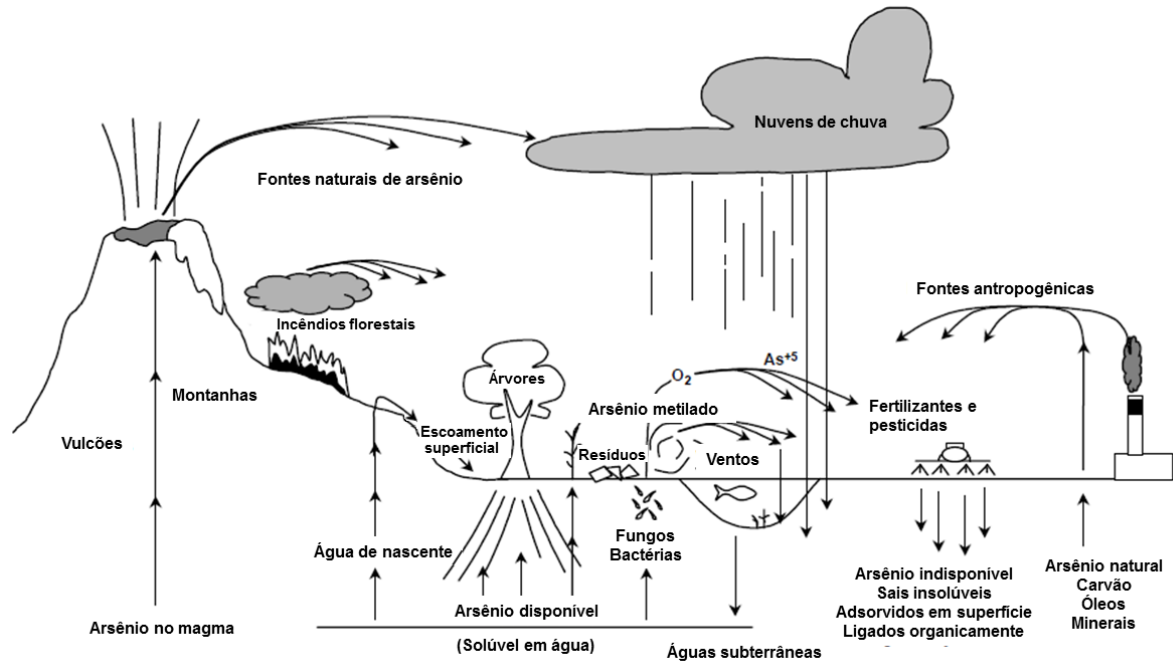
O arsênio (As) é classificado quimicamente como um metaloide, possuindo propriedades físicas e químicas de um metal e um não-metal. Com massa atômica de 74,92 u e número atômico igual a 33, está presente no Grupo 15 da classificação periódica dos elementos químicos, apresentando-se em duas formas alotrópicas: cinza metálico e amarelo. Raramente esse semimetal ocorre em estado livre, pois no ambiente, em geral, é encontrado combinado com outros elementos. Quando ligado com oxigênio, cloro e enxofre é classificado como arsênio inorgânico, contudo, caso este analito se combine com carbono e hidrogênio, torna-se conhecido como arsênio orgânico (ATSDR, 2007).

De ampla distribuição, o arsênio pode ser encontrado nos principais sistemas do planeta: geosfera, hidrosfera, biosfera e atmosfera. Ocorre naturalmente em >245 diferentes formas minerais, das quais, aproximadamente, 60% são arsenatos, 20% de sulfetos e sulfossais e os 20% restantes incluem arseniats, arsenitos, óxidos, silicatos e arsênio elementar (ONISHI, 1969 apud MANDAL; SUZUKI, 2002). As maiores concentrações desses minerais sobrevivem em áreas mineralizadas e são encontradas em estreita ligação com metais, sendo comumente associados ao ferro, manganês, cobalto, níquel, chumbo, cobre, dentre outros em geral (HUSSAIN et al., 2019).

A ocorrência natural do arsênio no ambiente é devido a variados “inputs” (Fig. 1) que contenham o analito, relacionados aos processos de intemperismo das rochas, à lixiviação em solos e sedimentos, erupções vulcânicas, às atividades de fontes termais, biometilação etc. (HUSSAIN et al., 2019; JAIN; ALI, 2000). Apesar do arsênio estar associado a diversas fontes naturais, a disponibilidade deste também se dá

através de fontes antropogênicas, sendo essas relacionadas a fundição de metais não-ferrosos, a produção de energia oriundas da combustão de fósseis e carvão, além de seu uso nas indústrias minerais, agrícolas, madeireiras, pecuárias etc. (SAKUMA; DE CAPITANI; TIGLEA, 2003; USEPA, 2000).

Figura 1 – Transferência ambiental do arsênio



Fonte: USEPA, 2000 (Modificado).

Em relação as suas propriedades físico-químicas, este analito pode existir sob quatro estados de oxidação: (+V) arsenato, (+III) arsenito, (-III) arsina e (0) forma neutra (SHARMA; SOHN, 2009). De acordo com Sakuma e colaboradores (2003), o arsênio apresenta diferentes níveis de toxicidade, caracterizados por suas espécies orgânicas e inorgânicas (Tab. 1), sendo estas últimas as mais tóxicas para os seres vivos. As espécies As<sup>III</sup> e As<sup>V</sup> apresentam maiores riscos ao meio ambiente, enquanto arsenobetaína e arsenocolina apresentam baixas toxicidades. O arsênio trivalente (arsenito) é 60 vezes mais tóxico do que a forma oxidada pentavalente (arseniato) e em relação aos compostos inorgânicos, as espécies inorgânicas do arsênio são 100 vezes mais tóxicas do que as formas parcialmente metiladas (MMA e DMA) (BARRA et al., 1999). Posto isso, a toxicidade desses compostos decrescem da seguinte maneira: arsina (-III) → derivados orgânicos da arsina → arsênio inorgânico (+III) → arsênio orgânico (+III) → arsênio inorgânico (+V) → compostos orgânicos

pentavalentes (+V) → compostos de arsênio e arsênio elementar (VIRARAGHAVAN; SUBRAMANIAN; ARULDOSS, 1999 apud SAKUMA; DE CAPITANI; TIGLEA, 2003).

As espécies solúveis de arsênio geralmente ocorrem nos estados de oxidação +III e +V, entretanto, em ambientes redutores podem existir  $As^0$  e  $As^{-III}$ , enquanto em meios moderadamente redutores e anaeróbicos, as formas trivalentes prevalecem. Já em ambientes aeróbicos, as espécies predominantes são as pentavalentes (VIRARAGHAVAN; SUBRAMANIAN; ARULDOSS, 1999 apud SAKUMA; DE CAPITANI; TIGLEA, 2003).

Tabela 1 – Resumo das espécies orgânicas e inorgânicas do arsênio

Nomenclatura	Abreviação	Fórmula Química
Ácido arsênico	-----	$C_6H_8AsNO_3$
Ácido arsenioso	As(III)	$H_3AsO_3$
Ácido arsênico	As(V)	$H_3AsO_4$
Ácido monometilarsônico	MMAA	$CH_3AsO(OH)_2$
Ácido dimetilarsínico	DMAA	$(CH_3)_2AsO(OH)$
Ácido metilarsônico	MMAA(III)	$CH_3As(OH)_2[CH_3AsO]_n$
Ácido dimetilarsinoso	DMAA(III)	$(CH_3)_2AsOH [((CH_3)_2As)_2O]$
Trimetilarsina	TMA	$(CH_3)_3As$
Óxido de trimetilarsina	TMAO	$(CH_3)_3AsO$
Arsenocolina	AsC	$(CH_3)_3As^+CH_2CH_2OH$
Arsenobetaina	AsB	$(CH_3)_3As^+CH_2COO^-$

Fonte: NRC, 1999 (Modificado).

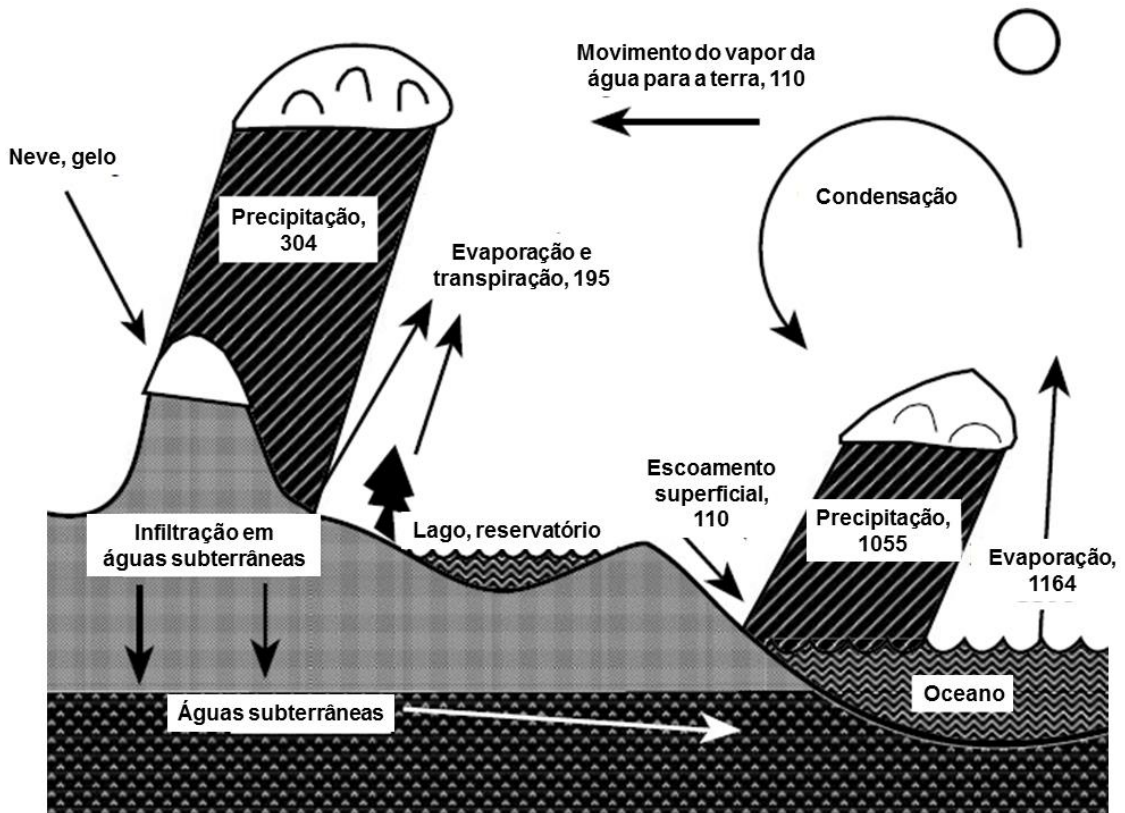
Alguns compostos são relativamente voláteis, contribuindo para possíveis contaminações ambientais. Uma vez que o arsênio é liberado, seja através de fontes naturais ou antrópicas, vários processos são responsáveis por afetarem o seu transporte em determinado sistema. Os fatores que afetam diretamente a biogeoquímica, a estabilidade e a predominância de determinada espécie no ambiente estão fortemente relacionados com o potencial hidrogeniônico (pH), potencial redox (Eh), temperatura, salinidade, biotransformações, distribuição e composição da biota, além das concentrações de ferro e sulfetos em geral (USEPA, 2000; IPCS, 2001). Posto isto, é possível identificar três principais processos de biotransformação deste analito, caracterizados pela: transformação redox entre arsenito e arsenato, redução e metilação do arsênio e biossíntese de compostos organoarsênicos (IPCS, 2001).

Sabendo-se de sua disponibilidade na atmosfera, solos, águas (subterrâneas e superficiais) e de seu potencial de toxicidade, torna-se fundamental o conhecimento da distribuição geográfica das espécies nos sistemas e seus respectivos ciclos biogeoquímicos (JAIN; ALI, 2000).

### 3.2. Arsênio em águas naturais

Cobrimdo mais de 70% da superfície terrestre, a hidrosfera é o sistema que contém toda a água do planeta, substância essa que está presente nas mais diversas partes do ambiente e intrinsecamente associada a toda forma de vida. Os recursos hídricos de todo o globo são encontrados e distribuídos através do ciclo hidrológico (Fig. 2). Suas frações estão em estado líquido nas águas superficiais e subterrâneas, no estado de vapor presente na atmosfera e em estado sólido no gelo, geleiras, massas de neve e calotas polares (MANAHAN, 2013).

Figura 2 – O ciclo hidrológico com volumes em trilhões de litros por dia



Fonte: MANAHAN, 2013 (Modificado).

As propriedades da água são frequentemente classificadas através de sua cor, turbidez, odor, temperatura e condutância. Com frequência, todas essas propriedades



influenciam ou representam a química da água. A hidrosfera tem função fundamental na labilidade de determinado elemento no ambiente, através de processos físicos que dizem respeito a volatilização, absorção, precipitação e de reações químicas que resultam em dissolução, hidrólise, complexação, oxirredução e reações fotoquímicas (MANAHAN, 2013).

A maior parte das perturbações de arsênio no ambiente são resultantes de suas mobilizações em condições naturais, com isso, as ocorrências de arsênio em corpos hídricos dependem da fonte do analito, da sua disponibilidade e das propriedades geoquímicas locais. O arsênio pode ocorrer em vários estados de oxidação, porém em águas naturais é frequentemente encontrado em suas formas inorgânicas, como oxianions de arsenito trivalente ( $\text{As}^{\text{III}}$ ) ou arsenato pentavalente ( $\text{As}^{\text{V}}$ ). As formas orgânicas de arsênio podem ser produzidas por atividades biológicas, principalmente em águas superficiais, mas raramente são quantitativamente significativas (SMEDLEY; KINNIBURGH, 2002).

As concentrações médias encontradas em águas naturais são amplas, variando de menos de  $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$  a mais de  $5000 \mu\text{g L}^{-1}$ . Em sistemas de águas doces, as concentrações típicas são inferiores a  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  e frequentemente inferiores a  $1 \mu\text{g L}^{-1}$ . Já em águas do mar, as concentrações são em torno de  $1,5 \mu\text{g L}^{-1}$  e em estuários, as concentrações de arsênio são mais variadas, sendo aproximadamente de  $4 \mu\text{g L}^{-1}$  em condições naturais, devido as características dos rios, da salinidade e do potencial redox. Por outro lado, as concentrações mais elevadas são identificadas principalmente em águas subterrâneas, como resultado da forte influência das interações água-rocha e maior tendência a favoráveis condições físicas e geoquímicas que levem à mobilização e acumulação do analito. No entanto, esses valores podem apresentar distinções nesses ambientes, por conta do comportamento biogeoquímico do analito e das variadas características hidrosféricas do planeta (SMEDLEY; KINNIBURGH, 2002).

Considerando as inúmeras origens de arsênio no meio ambiente, seu ciclo e o alto potencial de toxicidade, a possível disponibilidade em altas concentrações desse analito representa uma grande ameaça aos seres vivos. Seja oriunda de fontes naturais ou antrópicas, a presença de arsênio em águas superficiais, subterrâneas e de chuvas já são conhecidas e relatadas na literatura, portanto o monitoramento ambiental constante, o aprimoramento de métodos analíticos adequados para a determinação e separação desse analito, principalmente em redes de captação e

distribuição de água potável, torna-se de extrema importância para o controle de exposição e possíveis reduções de seus efeitos toxicológicos.

### **3.3. Análise de especiação e fracionamento químico**

A determinação do teor total do arsênio apresenta informações muito limitadas a respeito do analito no meio ambiente, pois não identifica os exatos níveis de cada espécie individualmente e sua possível periculosidade (BARRA et al., 1999). Em vista disso, nos monitoramentos ambientais e biológicos torna-se de suma importância o entendimento das espécies químicas presentes, sendo fundamental realizar também o fracionamento e a especiação deste analito, a fim de desempenhar uma importante função na avaliação de sua toxicidade, uma vez que a mobilidade e sua biodisponibilidade dependem de suas formas químicas e respectivas estruturas (SAKUMA; DE CAPITANI; TIGLEA, 2003; REIS; DUARTE, 2019).

De acordo com a definição da IUPAC (2012), a análise de especiação consiste na identificação e/ou mensuração das quantidades de uma ou mais espécies químicas em uma determinada matriz. Nesse caso, a condição essencial na análise de especiação química é a necessidade de se determinar quantitativamente cada uma das espécies de arsênio em solução, visando ainda a preservação da amostra original e a possível eliminação de compostos interferentes (JAIN; ALI, 2000). Os métodos analíticos para tal finalidade devem, nesse caso, alcançar altos níveis de sensibilidade e seletividade, além de serem capazes de atingir baixos limites de detecção em diversas matrizes (BARRA et al., 1999). Os métodos mais utilizados para a determinação de arsênio estão relacionados a variadas técnicas espectrométricas, como UV, visível, absorção e emissão atômica, geração de hidretos, forno de grafite etc. Entretanto, a junção entre a cromatografia líquida de alta eficiência com o espectrômetro de massa com plasma acoplado indutivamente (HPLC-ICP-MS, do inglês *High-performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry*) vem sendo a técnica mais usual para análise de especiação de arsênio (JAIN; ALI, 2000, SHARMA; SOHN, 2009).

O fracionamento é o processo de classificação do analito em uma amostra de acordo com as suas propriedades físicas (tamanho, solubilidade etc.) ou químicas (ligação, reatividade etc.) (IUPAC, 2012). Para a realização desse procedimento em amostragens de água, metodologias relacionadas a filtração e ultrafiltração são adotadas para fracionar o elemento, de acordo com a porosidade das membranas

empregues, permitindo assim, a sua separação em diferentes frações, que podem ser classificadas como: particulada ( $>0,45 \mu\text{m}$ ), dissolvida ( $<0,45 \mu\text{m}$ ), coloidal ( $<0,45 \mu\text{m}$  e  $>1 \text{ kDa}$ ) e livre ( $<1 \text{ kDa}$ ).

À medida que novos métodos analíticos vem sendo desenvolvidos e aprimorados para análises de especiação química, a técnica de Difusão em Filmes Finos por Gradiente de Concentração (DGT) surge como uma importante ferramenta que visa contribuir nesse domínio, pois é capaz, através dos dispositivos otimizados, de realizar *in situ* e em diferentes matrizes, a pré-concentração e separação das espécies de arsênio em baixas concentrações, além de preservar a amostragem de possíveis alterações e contaminações.

### **3.4. Técnica DGT – Informações gerais e princípios**

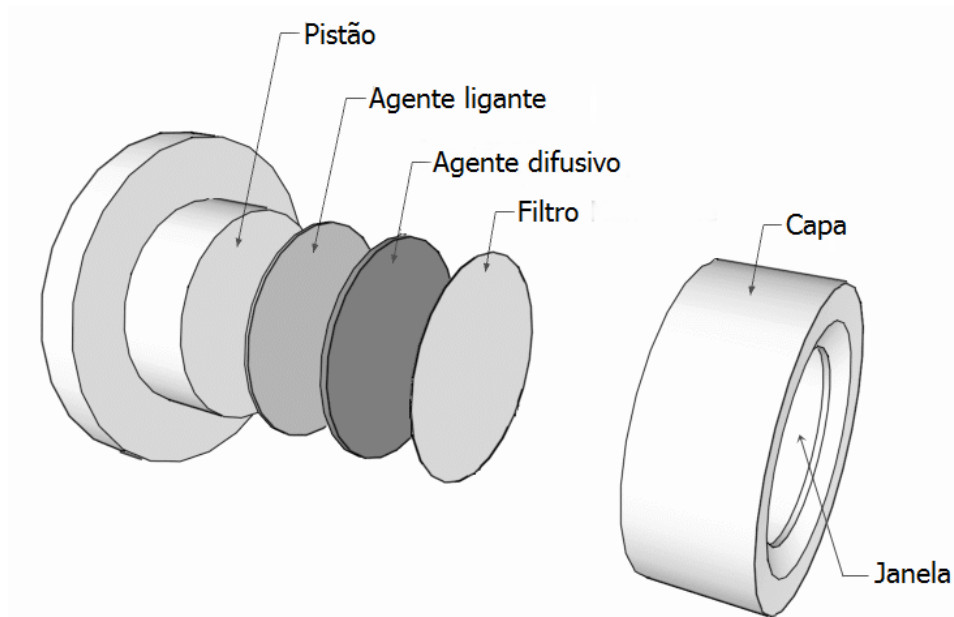
A técnica baseada na Difusão em Filmes Finos por Gradiente de Concentração (DGT), proposta e desenvolvida pelos pesquisadores da Lancaster University (UK), William Davison e Hao Zhang (Nature, 1994), tem sido amplamente reconhecida como uma ferramenta eficaz para o estudo em diferentes campos de pesquisa e processos ambientais, incluindo monitoramento da qualidade de água, especiação química em solução, geoquímica de sedimentos, processos dinâmicos e biogeoquímica dos elementos em águas e solos (DAVISON; ZHANG, 2012). Possuindo um baixo potencial de contaminação durante o preparo e a estocagem das amostras, a técnica ainda apresenta como principais vantagens a capacidade de, seletivamente e *in situ*, amostrar elementos químicos em suas formas lábeis, orgânicas e inorgânicas.

A técnica DGT utiliza-se de amostradores passivos capazes de reter metais e metaloides durante um intervalo de tempo definido, por meio de um dispositivo imerso no sistema a ser monitorado. Deste modo, cada dispositivo é otimizado com uma resina ligante e sobre este, um agente difusivo, geralmente um gel de poliacrilamida (0.8 mm), incumbido por manter a difusão constante para o agente ligante. A escolha das resinas ligantes é dependente das espécies ou soluções a serem determinadas. Sobre esses géis, então, é colocada uma membrana filtrante de nitrato de celulose (NC) para proteção.

Posto isso, estes componentes são inseridos em duas peças de polipropileno, sendo um pistão e uma presilha, responsáveis por fixá-los no dispositivo, de modo

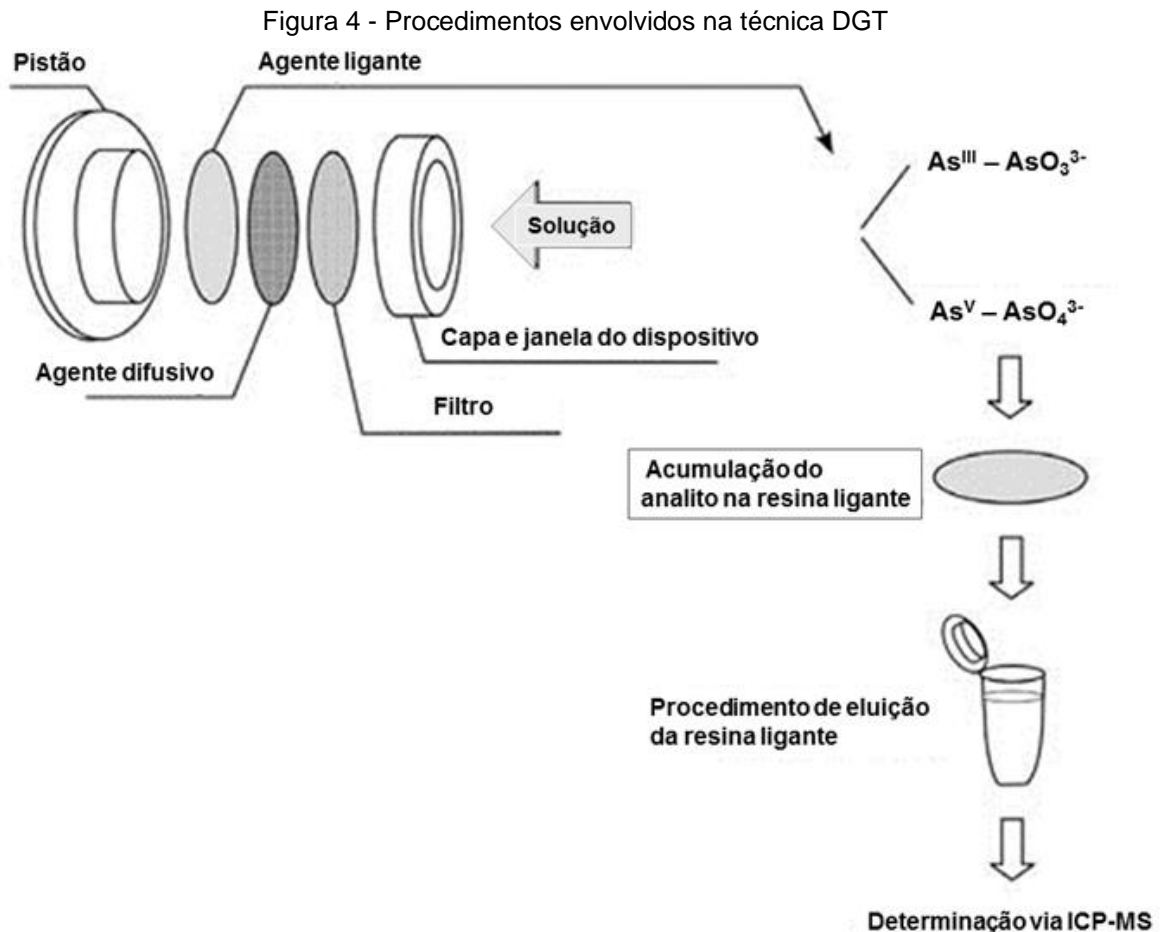
que o agente de difusão fique exposto ao sistema, através de uma janela com abertura de 20 mm, conforme ilustrado abaixo:

Figura 3 - Esquema do dispositivo DGT



Fonte: BENNETT, 2011 (Modificado).

Após as aplicações *in situ* ou exposições *in lab* dos dispositivos por um tempo de imersão definido, o procedimento seguinte da técnica diz respeito a eluição dos géis ligantes, atividade esta que consiste na separação dos íons retidos na resina através de reagentes específicos para tal finalidade, em um período de agitação totalizando 24 h. Ao concluir essa etapa, as soluções são preparadas e preservadas para determinação, através de uma técnica analítica estabelecida (Fig. 4).



Fonte: WALLNER-KERSANACH et al., 2009 (Modificado).

Os princípios que regem esta técnica são fundamentados através da Primeira Lei de Difusão de Fick, na qual a transferência de massa se dá através de uma região de alta concentração para uma de baixa, gerando um fluxo das espécies lábeis no sistema que se difunde através do agente difusivo, formando assim um gradiente de concentração (Fig. 5) entre a resina ligante e a solução (CHOSTAK et al., 2015).

Dessa forma, os fluxos ( $F$ ) dos analitos que se difundem pela resina difusiva para o agente ligante estão expressas pelas equações abaixo (ZHANG; DAVISON, 1995):

$$F = D(C_b - C') / \Delta g \quad (1)$$

Em que  $D$  representa o coeficiente de difusão do analito na resina difusiva,  $C_b$  é a concentração lábil do analito em solução,  $C'$  é a concentração do analito no agente ligante e  $\Delta g$  é a espessura da resina difusiva. Se a capacidade de retenção do analito pelo agente ligante for significativa para manter o gradiente de concentração,

impedindo a saturação do mesmo, a concentração  $C'$  será igual a zero, sendo representada pela equação 2:

$$F = DC_b / \Delta g \quad (2)$$

Sendo  $F = M / At$ , em que  $M$  é a massa do analito,  $A$  é área da janela do dispositivo e  $t$  o tempo, a equação 2 pode ser alterada por:

$$M = DC_{bt}A / \Delta g \quad (3)$$

A massa  $M$  retida do analito no agente ligante é obtida após o procedimento de eluição, indicada através da equação 4:

$$M = C_e(V_{eluyente} + V_{gel}) / f_e \quad (4)$$

Em que  $C_e$  é a concentração do analito na solução eluída,  $V_{eluyente}$  é o volume da solução eluente,  $V_{gel}$  é o volume do agente ligante e  $f_e$  é o fator de eluição do analito.

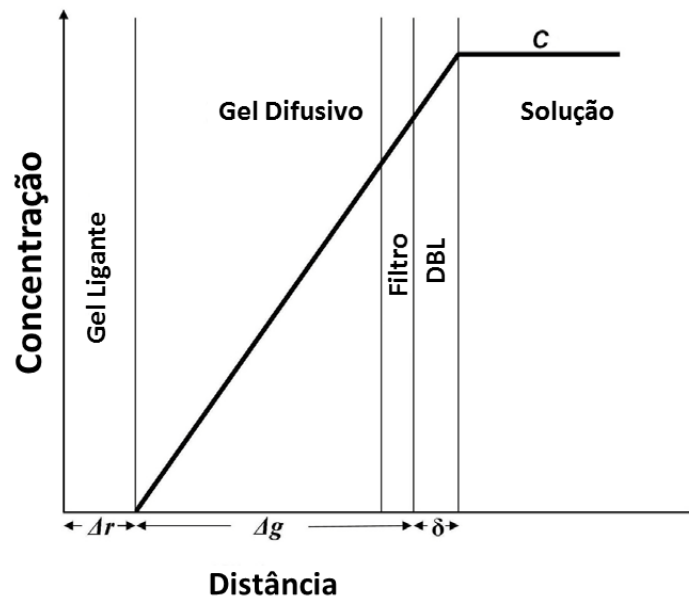
Estando  $M$  definida e as variáveis  $D$ ,  $t$ ,  $A$  e  $\Delta g$  conhecidas, a concentração  $C_b$  do analito na solução de imersão dos dispositivos é determinada através da equação 5:

$$C_b = M \Delta g / DtA \quad (5)$$

Independente do sistema ou da solução na qual os dispositivos estarão imersos, uma camada limite difusiva (DBL) de espessura  $\delta$  pode se formar na janela dos amostradores, devido à ausência de fluidez, dificultando o transporte de massa e restringindo a difusão molecular entre a resina difusora e a solução amostrada. Ao ocorrer o decréscimo da concentração dos íons, origina-se um gradiente de concentração em sua parte externa. Sendo assim, a DBL é fortemente influenciada pela taxa de fluxo da solução no meio, mas se torna desprezível em relação a  $\Delta g$  em uma velocidade de transporte acima de  $0,02 \text{ m s}^{-1}$ . Contudo, quando a movimentação em determinado sistema é baixa, a espessura da DBL formada não pode ser negligenciada. Para avaliar o seu efeito, dispositivos com diferentes espessuras difusivas (0.16 mm ou 2.0 mm) devem ser empregues, permitindo assim a determinação mais precisa dessa camada. À vista disso, torna-se necessário considerar e utilizar esta espessura nos cálculos das concentrações determinadas

pela técnica DGT. De maneira oposta, se a camada difusiva possuir espessura suficiente e a taxa de fluidez estiver em constante movimento, a influência hidrodinâmica da solução na difusão do analito é insignificante (GARMO, 2006; WARNKEN; ZHANG; DAVISON, 2006; BENNETT, 2011; PEDROBOM, 2016; EISMANN, 2017).

Figura 5 - Representação de um gradiente de concentração em um conjunto de resinas



Fonte: DAVISON; ZHANG, 1994; BENNETT, 2011 (Modificado).

Ao longo dos anos houve significativos avanços no desenvolvimento metodológico da técnica, validados por inúmeras publicações científicas, tornando bem conhecido o desempenho dos dispositivos em suas múltiplas finalidades e nos mais variados sistemas ambientais.

### 3.5. Aplicações da técnica DGT para determinação e especiação de arsênio

Embora tenha sido desenvolvida inicialmente para se mensurar elementos a nível traço em águas naturais (DAVISON; ZHANG, 1994), a técnica tem se mostrado muito versátil, sendo utilizada em diversas matrizes e em diferentes campos de pesquisa. O crescente uso da técnica em variadas áreas foi devido a sua simplicidade e a robustez dos dispositivos.

Otimizados com distintas resinas ligantes, as possibilidades de mensuração da técnica foram estendidas além de elementos traços, podendo abranger também

outros cátions, aniões e espécies-alvo (GARMO et al., 2003; DAVISON; ZHANG, 2012).

Para a determinação e especiação de arsênio utilizando a técnica DGT, vasta literatura foi produzida, apresentando novos métodos para se mensurar a concentração total do analito e principalmente as suas espécies inorgânicas, utilizando diferentes resinas ligantes. Em seguida serão exibidos alguns destes estudos seletivos, apontando de maneira geral a relevância dos experimentos efetuados e as suas principais contribuições para a técnica, servindo como orientação para a realização desse projeto.

No trabalho desenvolvido por Panther et al. (2008) foi avaliado um adsorvente de hidróxido de ferro para se analisar a acumulação *in situ* de arsênio inorgânico total dissolvido, em águas naturais. Os coeficientes de difusão das espécies inorgânicas ( $As^{III}$  e  $As^V$ ) na resina de poliacrilamida foram mensurados através de uma câmara de difusão (ZHANG; DAVISON, 1999) com o intuito de se analisar a difusão das espécies e os variados fatores que poderiam afetar a adsorção de arsênio inorgânico no agente de hidróxido de ferro. Com isso, foi avaliada que a capacidade do adsorvente não foi afetada pelas condições frequentemente encontradas em amostras ambientais, tais como pH, presença de aniões, cátions, ácido fúlvico e complexos de  $Fe^{III}$ -fúlvico. Para examinar o desempenho desse método para a concentração do teor total dissolvido, os experimentos foram conduzidos em laboratório, no qual os dispositivos foram imersos em duas soluções, sendo uma de águas coletadas em poços e outra de rio com adição de alíquotas de arsênio. Para cada amostra, os resultados das concentrações obtidas entre a técnica DGT e as medidas diretas por espectrometria de absorção atômica com geração de hidreto (HG-AAS) foram comparadas. Os resultados desse experimento obtiveram boas concordâncias entre as duas técnicas, demonstrando que esse método é eficiente e confiável para a pré-concentração de arsênio total dissolvido em baixas concentrações, possibilitando assim, ampla gama de aplicações em análises ambientais.

Bennett et al. (2011) propõem a utilização de sílica gel funcionalizada em 3-Mercaptopropyl (mercapto-sílica) como agente ligante para a retenção de  $As^{III}$  e a resina Metsorb® para analisar a concentração de arsênio inorgânico total. Tendo os valores de  $As_{total}$  e  $As^{III}$  mensurados foi possível realizar a especiação inorgânica, obtendo a concentração de  $As^V$  com base na diferença entre as espécies. Nos experimentos conduzidos, a eficiência de absorção de  $As^{III}$  pelo ligante de mercapto-



silica foi testada, expondo as resinas ( $n = 9$ ) a 5 mL de solução contendo 500 ng de  $\text{As}^{\text{III}}$  em  $0,01 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ . A avaliação da concentração de  $\text{As}^{\text{III}}$  ao longo do tempo foi realizada em solução de 7 L, contendo  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{NaNO}_3$  e  $20 \mu\text{g L}^{-1}$  de  $\text{As}^{\text{III}}$  a  $24,7 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ . Dispositivos em triplicata foram retirados nos períodos de 8, 12, 16 e 24 h. Alíquotas da solução foram coletadas em cada momento e analisadas por um Espectrômetro de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS, do inglês *Inductively coupled plasma mass spectrometry*). O experimento também foi realizado em uma solução contendo  $\text{As}^{\text{V}}$  para confirmar se o ligante de mercapto-sílica não reteria esta espécie. Em seguida, foi avaliado o efeito do pH na adsorção do analito através da imersão, em triplicatas, de dispositivos otimizados com mercapto-sílica por  $\pm 6$  h em 3 L de  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  de  $\text{As}^{\text{III}}$  e  $\text{As}^{\text{V}}$  em  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{NaNO}_3$ , preparado na faixa de pH 3,5, 5, 7 e 8,2. O pH foi ajustado com  $\text{HNO}_3$  ou  $\text{NaOH}$  e a temperatura de cada solução de imersão foi medida durante o experimento. A solução de pH 8,2 foi tamponada com  $0,001 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{NaHCO}_3$  para garantir a sua estabilidade durante o experimento. Os dispositivos com o ligante Metsorb<sup>®</sup> também foram imersos para simular a aplicação de ambos DGT, a fim de mensurar  $\text{As}^{\text{III}}$  e arsênio inorgânico total ( $\text{As}^{\text{III}} + \text{As}^{\text{V}}$ ). O efeito da força iônica foi avaliado, de maneira similar, imergindo dispositivos pelo período de  $\sim 5,5$  h em soluções separadas de 3 L, contendo  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  de  $\text{As}^{\text{III}}$  ou  $\text{As}^{\text{V}}$  e preparadas nas forças iônicas de 0,0001, 0,001, 0,1 e  $0,75 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$  em pH  $6,7 \pm 0,5$ . Experimentos posteriores foram conduzidos para investigar a performance dos ligantes em soluções de águas do mar, pelo fato desta ser uma das matrizes ambientais mais desafiadoras em termos de íons concorrentes e possíveis interferentes. No geral, a eficiência de adsorção de  $\text{As}^{\text{III}}$  pelos géis ligantes de mercapto-sílica foi de  $>99\%$ . Isto indica uma adsorção quantitativa. O procedimento de eluição realizado nesse experimento se deu através de soluções mistas ( $n=9$ ) contendo  $1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{HNO}_3$  e  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{KIO}_3$  em agitação por 24 h. A recuperação do analito nesse processo foi de  $85,6 \pm 1,7\%$ . Demonstrou-se ainda que a resina de mercapto-sílica é seletiva para  $\text{As}^{\text{III}}$  na presença de compostos orgânicos de arsênio, no caso, Monometilarsinato (MMA) e Dimetilarsinato (DMA). Logo, a determinação representará a verdadeira concentração de  $\text{As}^{\text{III}}$ . Esse método se mostrou bastante significativo e reprodutível (desvio padrão relativo  $<9\%$ ), atingindo um limite de detecção relativamente baixo, indicando que os dispositivos otimizados com os discos de mercapto-sílica são adequados e seletivos para se determinar  $\text{As}^{\text{III}}$

em campo, apresentando um bom desempenho em condições típicas de águas naturais.

Sun et al. (2014) realizaram experimentos utilizando a resina ligante de hidróxido de zircônio ( $ZrO_2$ ) para a mensuração de arsênio inorgânico total dissolvido. Ambas as espécies inorgânicas ( $As^{III}$  e  $As^V$ ) foram rapidamente acumuladas no gel de  $ZrO_2$  e puderam ser recuperadas quantitativamente pelo procedimento de eluição utilizado, sendo  $1 \text{ mol L}^{-1}$  de NaOH para água doce ou uma solução mista de  $1 \text{ mol L}^{-1}$  NaOH e  $1 \text{ mol L}^{-1}$   $H_2O_2$  para águas do mar. O teste de desempenho do dispositivo com o agente ligante de  $ZrO_2$  foi avaliado inicialmente através do procedimento de imersão dos discos em soluções de 10 mL em pH 7,0, contendo  $As^{III}$  ou  $As^V$  com concentrações de  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  e  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$   $NaNO_3$ . As soluções estiveram em constante agitação por vários intervalos de tempo. A eficiência da eluição foi analisada expondo os géis de  $ZrO_2$  a 10 mL de soluções de  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$   $NaNO_3$  ou água do mar sintética contendo  $As^{III}$  ou  $As^V$  em concentrações variando de  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  a aproximadamente  $7000 \mu\text{g L}^{-1}$ . As soluções foram agitadas sob temperatura ambiente por 24 h para garantir máxima retenção. Após, os géis foram recuperados e lavados com água deionizada. Em um procedimento experimental seguinte, diferentes concentrações de  $As^{III}$  e  $As^V$  foram adicionadas em amostras de águas naturais, enquanto a concentração total de arsênio inorgânico foi mantida em  $50 \mu\text{g L}^{-1}$ . Esses dispositivos estiveram a uma temperatura de  $24 \text{ }^\circ\text{C}$  e imersos em diferentes tempos (25, 72 e 96 h). Posteriormente, o analito acumulado no gel foi eluído através de 1,8 mL de  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  NaOH. A água do mar sintética foi enriquecida com quantidades equivalentes de  $As^{III}$  e  $As^V$  a uma concentração total de  $200 \mu\text{g L}^{-1}$ . Dispositivos otimizados com ferrihidrita e Metsorb<sup>®</sup> foram imersos simultaneamente para comparação dos resultados. No decorrer dos experimentos, foi possível constatar que as massas de  $As^{III}$  e  $As^V$  acumuladas no disco de  $ZrO_2$  ao longo do tempo aumentaram linearmente no período de imersão, não havendo prejuízos por interferência do pH, da força iônica e de coexistência com o fosfato. As capacidades dos géis de  $ZrO_2$  para medições de  $As^{III}$  ou  $As^V$  em água doce ( $0,01 \text{ mol L}^{-1}$   $NaNO_3$ ) e água do mar foram determinadas através de experimentos de concentração e de séries temporais. A retenção dos géis de  $ZrO_2$  nesse estudo foram de  $159 \mu\text{g}$  para  $As^{III}$  e  $434 \mu\text{g}$  para  $As^V$  por dispositivo para água doce. Para a análise das soluções contendo água do mar, os valores foram de  $94 \mu\text{g}$  para  $As^{III}$  e  $152 \mu\text{g}$  para  $As^V$  por dispositivo. Esses valores foram de 5 a 29 vezes e de 3 a 19 vezes maiores do que os resultados relatados anteriormente na

literatura para os dispositivos otimizados com os agentes ligantes Ferruhidrita e Metsorb®. O método desenvolvido no presente estudo oferece melhorias para análise de arsênio inorgânico total dissolvido, devido à sua alta capacidade de adsorção das espécies  $As^{III}$  e  $As^V$ . Com isso, torna-se possível a sua aplicabilidade em diversos ambientes.

Em estudos mais recentes, Gorny et al. (2019) analisaram a performance de cinco resinas ligantes para determinação e especiação in situ de arsênio em águas e sedimentos. Os autores avaliaram a eficiência dos géis de mercapto-sílica para a seletividade de  $As^{III}$  e retenção de  $As_{total}$  utilizando as resinas de ferruhidrita, Metsorb®,  $ZnFe_2O_4$  e  $ZrO_2$ . Para examinar a eficiência de acumulação de cada agente de ligação em função do pH, 15 dispositivos foram imersos simultaneamente por 24 h em 4 L de  $10^{-2}$  mol  $L^{-1}$   $NaNO_3$ , contendo aproximadamente  $50 \mu g L^{-1}$  de  $As^{III}$  ou  $As^V$ . Os dispositivos otimizados com os respectivos géis foram testados para medir a concentração de espécies inorgânicas de arsênio em nível traço em águas naturais e marinhas, a fim de destacar ainda, as possíveis limitações e dificuldades desses ligantes para realizar a especiação de arsênio em sedimentos anóxicos, devido às composições das águas intersticiais. Para investigar o desempenho de cada gel ligante em águas doces e marinhas, 60 amostradores foram implantados simultaneamente por 4 dias em 20 L com  $As^{III}$  e  $As^V$  em concentrações de aproximadamente 20 e  $10 \mu g L^{-1}$ , respectivamente. Em triplicatas, os dispositivos otimizados com as diferentes resinas foram removidos após 24, 48, 72 e 96 h. Para os amostradores imersos na água do mar, cada gel foi lavado em 5 mL de água ultrapura por 1 h para remover sais não ligados. As concentrações de arsênio foram determinadas por ICP-MS e a eficiência de cada ligante testado, seja para a determinação de  $As_{total}$  ou  $As^{III}$  foi efetiva e confirma que a mensuração das espécies foi possível em água doce e água do mar oxidica em uma ampla faixa de pH (5-9) por 96 h.

Tendo em vista o desenvolvimento e a validação das metodologias apresentadas para a determinação e especiação de arsênio em variados sistemas, utilizou-se no presente projeto os princípios apresentados em alguns dos trabalhos destacados (Bennett et al., 2011; Sun et al., 2014) para a mensuração e especiação de arsênio inorgânico em três diferentes lagoas na sub-região pantaneira da Nhecolândia.

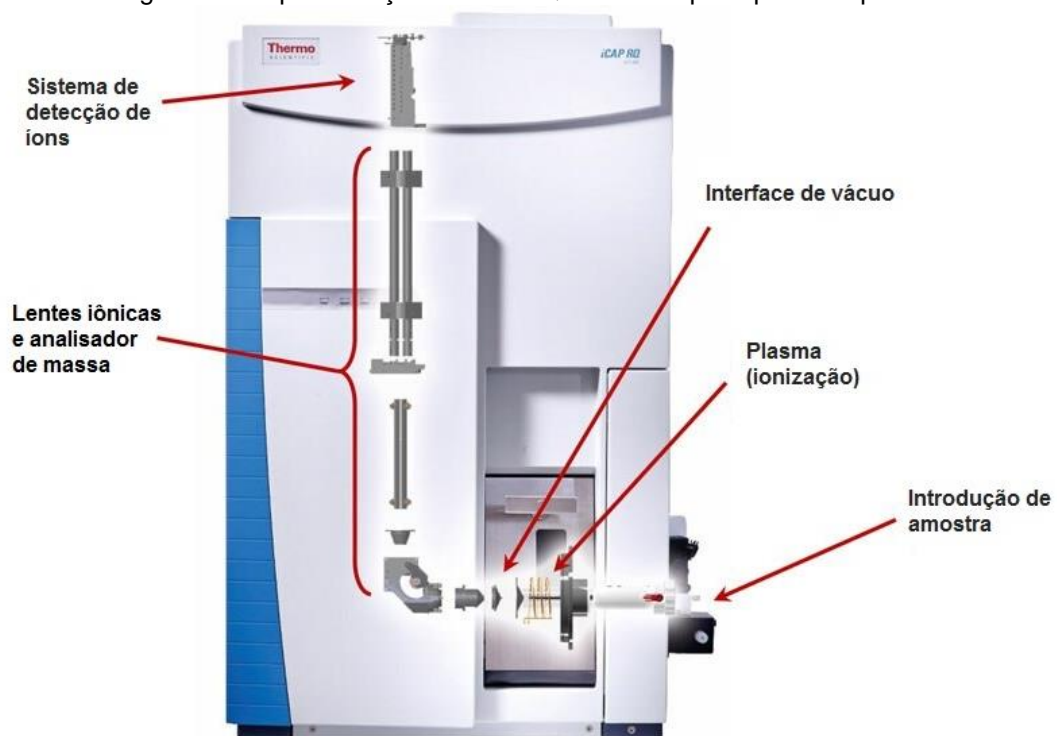
### 3.6. ICP-MS

A espectrometria de massas atômicas é, fundamentalmente, uma técnica de ionização e fragmentação de moléculas que são separadas em fase gás com o intuito de se obter um espectro de acordo com a razão massa/carga das frações, selecionando as massas de acordo com as cargas unitárias que os íons adquirem, permitindo assim, a identificação de um dado composto (VOGEL, 2002).

Após a introdução do plasma acoplado indutivamente, a técnica vem sendo largamente utilizada e se destacando como uma das principais ferramentas analíticas atualmente. Os principais componentes (Fig. 6) que integram um ICP-MS são: sistema de introdução de amostras, nebulizador, fonte de ionização (plasma acoplado), interface de vácuo, analisador de massa (quadrupolo), lentes iônicas e sistema de detecção de íons.

Além de possibilitar determinações de razões isotópicas e multielementares em poucos minutos, esta técnica apresenta alta sensibilidade, tendo como principal característica a capacidade de alcançar baixos limites de detecção ( $\text{ng mL}^{-1}$ ) em amostras orgânicas e inorgânicas. Com isso, torna-se uma ferramenta muito versátil, sendo utilizada em múltiplos campos do conhecimento científico, como pesquisas geoquímicas, ambientais, biológicas e industriais (SKOOG et al., 2008).

Figura 6 – Representação do iCAP Q ICP-MS e principais componentes

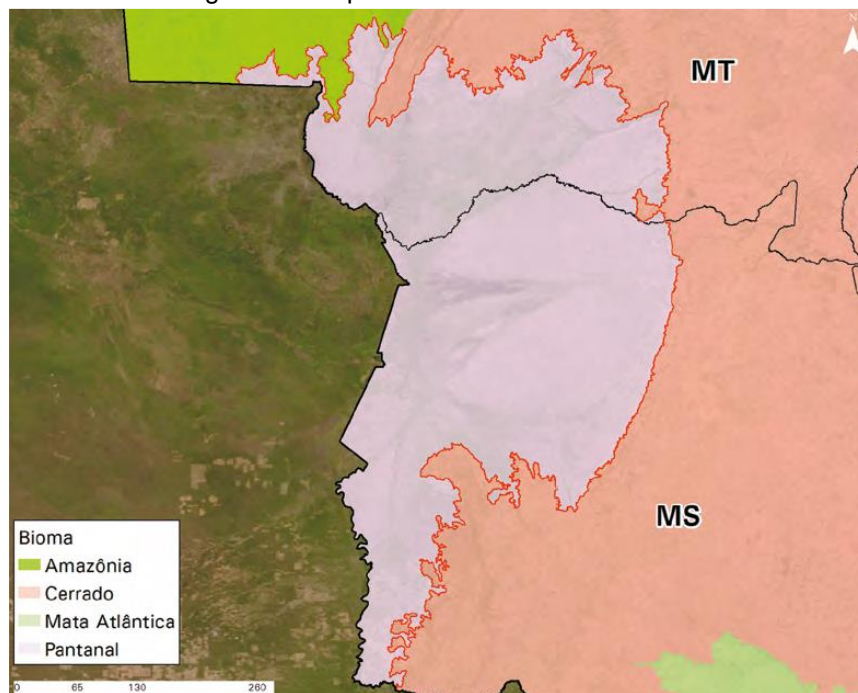


Fonte: Thermo Fisher Scientific Inc, 2017 (Modificado).

#### 4. ARÉA DE ESTUDO: NHECOLÂNDIA

Ocupando aproximadamente 140.000 km<sup>2</sup> do território brasileiro, o Pantanal (Fig. 7) é uma extensa planície aluvial, caracterizada como uma das mais importantes áreas úmidas (*wetlands*) do planeta, em razão de suas significativas funções ambientais, como ciclagem de nutrientes, purificação e armazenamento de água, controle e retenção de inundações, entre outras (BRINSON et al., 1981; WHITING; CHANTON, 2001 apud REZENDE FILHO et al, 2012; MITSCH; GOSSELINK, 2015). Considerado um dos biomas mais preservados do país e de grande biodiversidade, o Pantanal está localizado entre as coordenadas 16-21° S e 55-58° W e é atualmente dividido em 11 sub-regiões (SILVA; ABDON, 1998), definidas pelos seus diferentes materiais de origem, tipos de solos, drenagem, altimetria e fitofisionomia. Pertencente a bacia hidrográfica do Alto Rio Paraguai (BAP) e localizada em sua parte central, o domínio pantaneiro situa-se na região Centro-Oeste brasileira, abrangendo parte dos estados do Mato Grosso e Mato Grosso do Sul, com áreas que se estendem para os territórios do Paraguai e Bolívia (ASSINE, 2012; ASSINE, 2015a). Devido à sua posição geográfica, o Pantanal sofre influência de outros domínios como o Cerrado e o Chaco, além de compor componentes bióticos do nordeste seco e da região periamazônica (AB'SABER, 1988).

Figura 7 – Mapa dos limites entre os biomas



Fonte: IBGE, Diretoria de Geociências, Coordenação de Recursos Naturais e Estudos Ambientais, Banco de Dados de Informações Ambientais – BdiA, 2019.

Em seu contexto geológico, o Pantanal é constituído por uma bacia sedimentar cenozoica e tectonicamente ativa, com característica intracratônica, apresentando pacotes de sedimentos que ultrapassam 400 m de espessura (FRANCO; PINHEIRO, 1982 apud IBGE, 2019). Sedimentos quaternários subjacentes às áreas úmidas são depósitos aluviais do rio Paraguai e afluentes, transportados de escarpas, inselbergs e colinas ao redor (POR, 1985; FURQUIM et al., 2008). A Bacia do Alto Paraguai exhibe uma grande diversidade litológica, das quais rochas metamórficas pré-cambrianas compõem as áreas de depressões que envolvem a bacia ao norte, ao sul e a oeste, enquanto os planaltos na parte leste são formados por rochas paleozoicas oriundas da Bacia do Paraná (ASSINE et al., 2015b; MERINO, 2017). Em relação às províncias geomorfológicas, o Pantanal compreende uma região predominantemente plana e deprimida, pertencente a uma unidade denominada de Depressão do Alto Paraguai, envolta pelos planaltos de Maracaju-Campo Grande e Taquari-Itiquira a leste, Guimarães e Parecis a norte, Urucu-Amolar a oeste e Bodoquena ao sul (ASSINE, 2003).

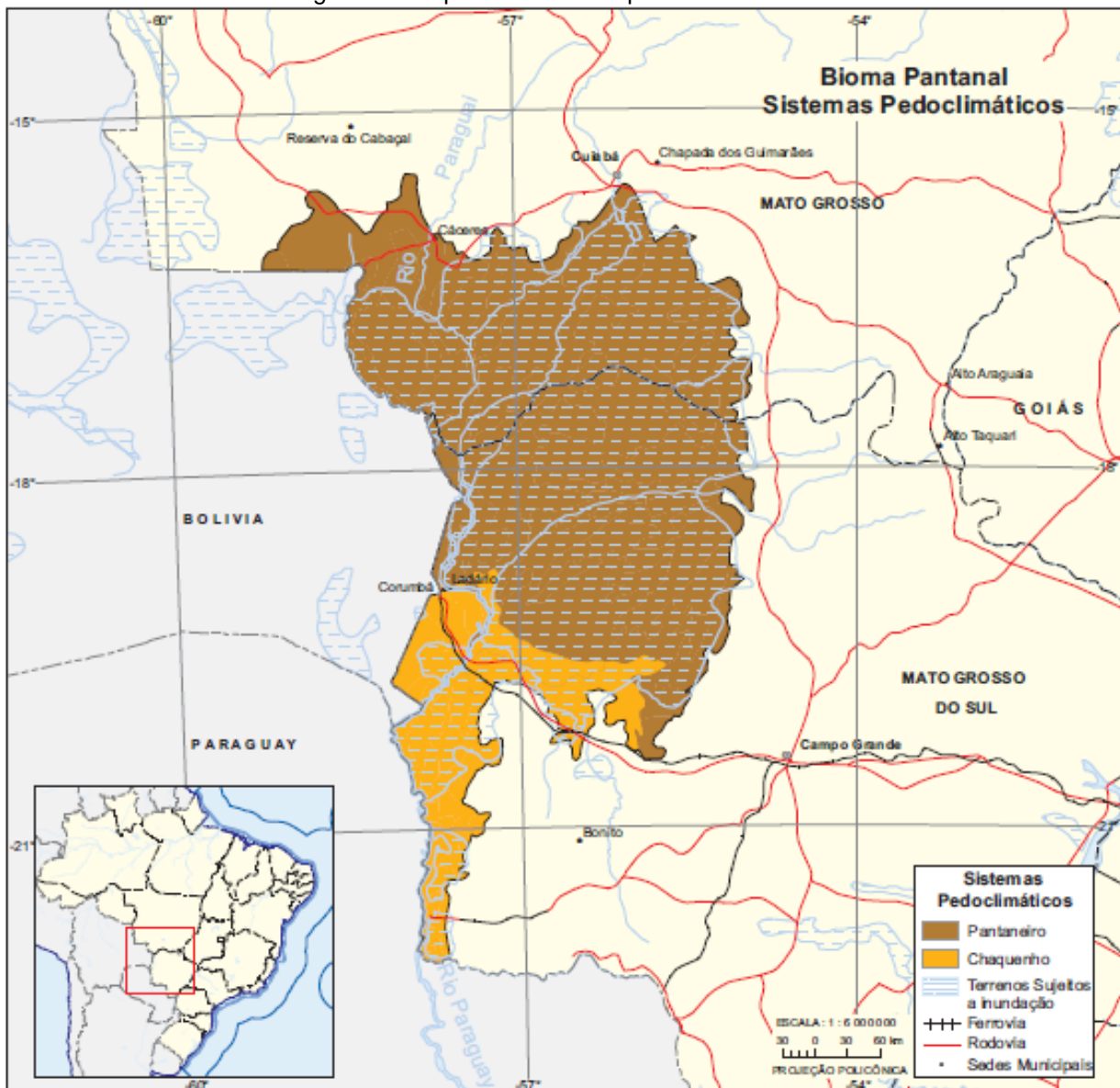
A classificação climática na região, de acordo com Köppen-Geiger, é 'Aw' (clima tropical, com inverno seco), apresentando duas estações bem definidas, sendo uma seca entre os meses de maio e setembro e outra chuvosa, estendendo-se de outubro a abril. O Pantanal é marcado por seu grande índice pluviométrico e pelas altas temperaturas, estando a média anual entre 22 e 26 °C. O regime de precipitação não é uniforme, exibindo caráter estacional devido as alternâncias de estações chuvosas e secas. As precipitações são superiores a 750 mm anuais, podendo atingir até 1800 mm. A pluviosidade diminui de leste a oeste e de norte a sul, exibindo valores entre 1.200 e 1.300 mm nos platôs leste e norte e 800 mm na fronteira com a Bolívia. Na planície, a precipitação se dá entre 800 a 1.200 mm e a evaporação potencial varia de 1.300 a 1.600 mm, resultando em um balanço hídrico negativo (IBGE, 2019; MERINO, 2017; ASSINE, 2015b).

As atuais composições paisagísticas e ecossistêmicas da região são decorrentes de flutuações climáticas e mudanças ambientais ocorridas durante o Quaternário tardio, caracterizando profundamente os padrões de drenagem da região, definidos pela presença de corredores de rios, áreas úmidas e lagos perenes, além de megaleques aluviais, planícies fluviais e flúvio-lacustres (MERINO, 2017). As inundações na planície pantaneira são de longas durações e ocorrem anualmente, abrangendo grandes extensões (em média 50.000 km<sup>2</sup>), dependendo da sub-região,

sendo fator determinante na paisagem e essencial para a existência desse macroecossistema (BOTELHO; CLEVÁRIO JÚNIOR, 2016). Os principais rios que sustentam a dinâmica hidrológica e biogeoquímica do Pantanal são: Paraguai, Bento Gomes, Cuiabá, São Lourenço-Itiquira, Taquari, Negro, Aquidauana-Miranda, Nabileque e Apa. Os rios de leitos rochosos nas áreas marginais tornam-se aluviais no interior das planícies pantaneiras, preenchendo progressivamente a bacia com sedimentos transportados por esses cursos d'água dos planaltos circundantes e planícies marginais dissecadas. Assim, o relevo da bacia do Alto Paraguai é definido por estes contrastes entre a planície de inundação e as terras não inundadas de planaltos e depressões (ALHO, 2008; ASSINE, et al. 2015b).

A fitofisionomia deste bioma, marcada por florestas de galeria, prados sazonalmente inundados e florestas terrestres, está estreitamente relacionada também à diversidade de solos na região, caracterizados por dois grandes sistemas pedoclimáticos: o pantaneiro e o chaquenho (Fig. 8). O primeiro está situado na porção centro-norte e pode ser considerado como área de predomínio dos Plintossolos, Espodossolos e Planossolos, apresentando texturas média/argilosa ou arenosa/argilosa, em que sedimentos mais leves e mais antigos condicionam a formação de solos muito pobres quimicamente. Na porção meridional, o sistema chaquenho é parcialmente sobreposto pelas feições ligadas à umidificação atual do clima, enquanto a parte sul é predominantemente composta por solos halom rficos (IBGE, 2019; BOTELHO; CLEVEL RIO JUNIOR, 2016).

Figura 8 – Mapa dos sistemas pedoclimáticos do Pantanal



Fonte: IBGE, Diretoria de Geociências, Coordenação de Recursos Naturais e Estudos Ambientais.

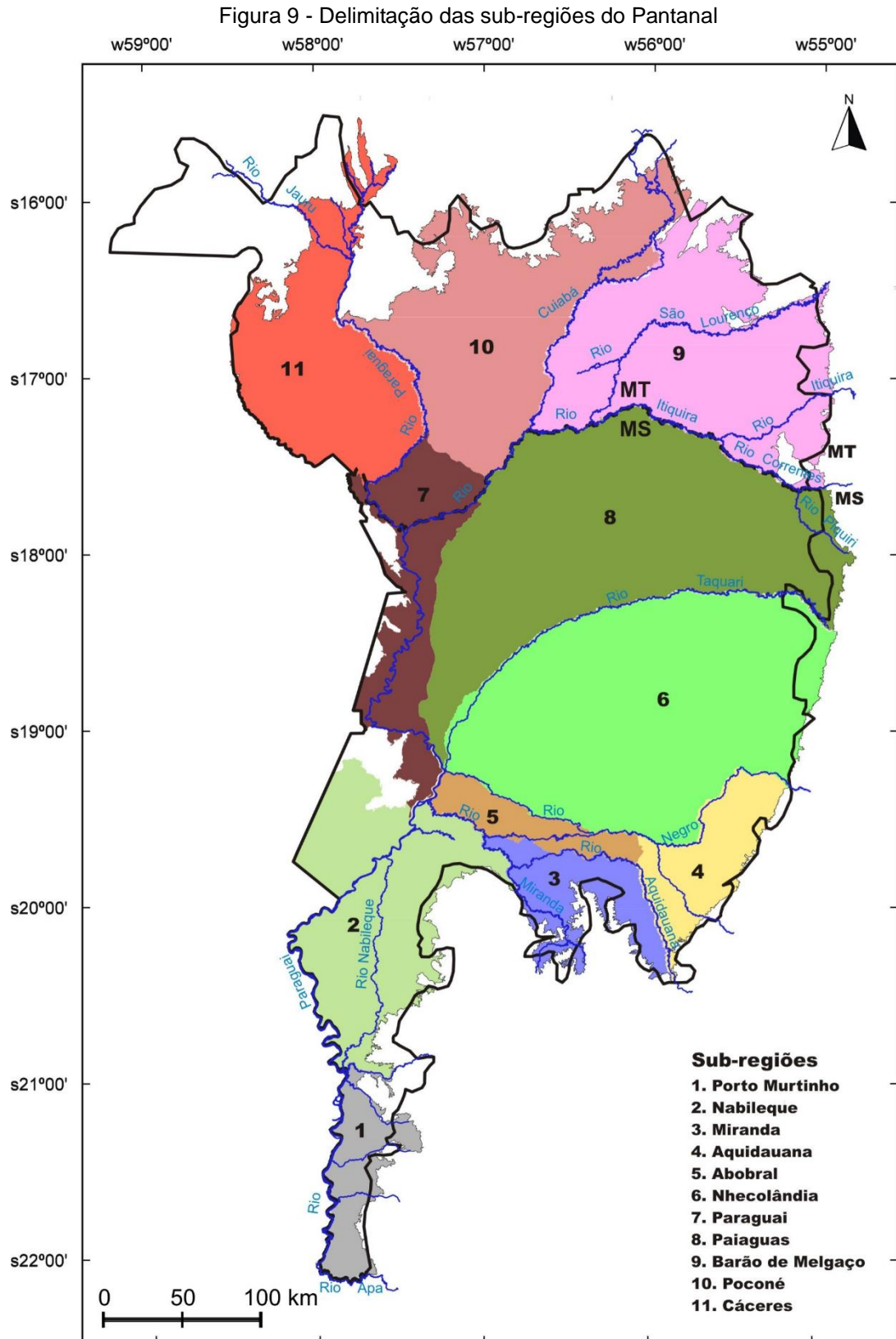
Uma das maiores sub-regiões (Fig. 9) do Pantanal, conhecida como Nhecolândia, é caracterizada por um sistema de ~15.000 lagoas com formatos circulares ou elípticos, tendo em média 3 m de profundidade e até 1.000 m de extensão. Localizadas entre os rios Taquari (Oeste) e Negro (Sul), a maior parte destas lagoas são de águas doces, abastecidas principalmente pelas chuvas, enquanto outras são de águas salinas e de altas alcalinidades ( $8,5 < \text{pH} < 10,5$ ), circundadas por finas linhas de areia. As lagoas são definidas pelas colorações de suas águas, podendo ser verdes, pretas ou cristalinas, classificadas de acordo com o seu funcionamento biogeoquímico e variabilidade física, sendo definidas ainda pelas altas concentrações de arsênio de origem natural (~4 mg/L).



Estas lagoas estão dispersas por uma área de aproximadamente 24.000 km<sup>2</sup>, entremeadas por pequenos bancos de areia e vegetação, fazendo com que esta sub-região se destaque de outras áreas do Pantanal por conta de suas paisagens e características fisiográficas singulares. As principais fisionomias que as compõem são as *baías*, *salinas*, *cordilheiras*, *vazantes* e *corixos* (DE ALMEIDA et al., 2003; ALMEIDA; LIMA, 1959). As *baías* são corpos d'água de baixa salinidade com abundante vegetação aquática, abastecidos principalmente nos períodos de cheia pelas chuvas. As *salinas* são lagoas caracterizadas pela alta salinidade, que permanecem abastecidas e preservadas por mais tempo que os demais corpos d'água por possuírem depósitos salinos impermeáveis ao nível freático. As *cordilheiras*, são representadas por pequenas elevações de 2-5 m de altura no entorno das lagoas e cobertas por vegetação do cerrado. As *vazantes* são amplas drenagens de poucos quilômetros de largura e são limitadas por *cordilheiras*, com as quais podem interagir de forma heterogênea, formando séries de lagoas conectadas no período das cheias. Ao desenvolverem seções transversais bem definidas, as *vazantes* passam a ser chamadas de *corixos* ou *corixões*, que são caracterizados por pequenos cursos d'água que se conectam às lagoas próximas nas cheias, estabelecendo corredores de vegetações de campo e cerrado (DE ALMEIDA et al.; 2003; BARBIÉRO et al., 2002).

Entre as lagoas (salinas e não salinas), há um lençol freático contínuo, abastecido pelas cheias do rio Taquari e que, através de seu fluxo de subsuperfície, contribui para a hidrodinâmica destas lagoas (FERNANDES et al. (1999); QUEIROZ NETO et al. (1999); SAKAMOTO et al. (1999) apud BARBIÉRO et al. (2002).

A cobertura do solo neste ambiente consiste em solos hidromórficos, consideravelmente arenosos com pequenas manchas de argila e cal. Plintossolos (SiBCS, 2018) são mais frequentes, caracterizados por um baixo teor de matéria orgânica e pela presença de um horizonte verde profundo e endurecido (SAKAMOTO, 1997 apud BARBIÉRO et al., 2002). A paisagem também apresenta pastagens nativas e introduzidas, além de outras vegetações ao redor das lagoas alcalinas, que podem ser colonizadas por macrófitas aquáticas (BERGIER; KRUSCHE; GUÉRIN, 2016).



A baixa Nhecolândia, área correspondente às respectivas lagoas analisadas, é caracterizada por uma grande diversidade quanto a biota, fisionomias geomorfológicas e múltiplas condições físico-químicas que alteram a sua paisagem (DE ALMEIDA et al., 2011). Variadas hipóteses foram formuladas para explicar a origem destas lagoas (salinas ou não salinas) que coexistem nesta sub-região, atribuindo a diversos processos de formação, porém estas condições ainda precisam ser mais bem definidas.

As águas de suas lagoas resultam da concentração e diluição de uma fonte primária, cuja composição química é semelhante à do rio Taquari. Devido à alcalinidade residual da calcita, as águas desenvolvem uma via alcalina sódica, sob influência da evaporação e sua posterior concentração é acompanhada por precipitações minerais. Reações biológicas também podem desempenhar importante função nesse processo de alcalinização, onde quanto maiores as concentrações de sódio e potássio na água, maiores são as precipitações minerais, particularmente de cálcio, sílica e magnésio (BERGIER; KRUSCHE; GUÉRIN, 2015). Em escala regional, a concentração das águas por evaporação explica mais de 76% da variabilidade química nas águas da Nhecolândia, pois este processo intensifica a evapo-concentração de diversos elementos, incluindo o arsênio (BARBIÉRO et al., 2008 apud MARTINS, 2012).

As características físico-químicas e a hidrodinâmica das lagoas se devem principalmente a estes processos de evaporação das águas naturais, abastecidas anualmente pelas inundações sazonais (REZENDE FILHO et al., 2012), apontando que a salinização se deve, principalmente, pela conservação de alguns elementos e concentração de cálcio, magnésio e potássio. Geoquimicamente, estes elementos e a alcalinidade parecem ser controlados durante a concentração das águas, podendo estar envolvida ainda na formação de carbonatos e minerais argilosos no entorno das lagoas salinas (FURQUIM et al., 2010; BAZZO et al., 2011). Ambientalmente heterogênea, mas singular, a Nhecolândia e suas lagoas se apresentam como um sistema extremo e complexo, caracterizado por seus fatores hidrológicos, biogeoquímicos, climáticos, sedimentares, neotectônicos e microbianos. Sendo assim, mostra-se necessário o aprofundamento e o cruzamento de distintos estudos para a descrição e total entendimento desta sub-região.

Considerando a ocorrência natural das diferentes formas de arsênio no bioma pantaneiro, estudos geoquímicos anteriores reportam sua presença em extensão

regional nos corpos d'água do entorno da bacia do Rio Paraguai, nas águas subterrâneas e nas áreas úmidas, sobretudo na sub-região supracitada, na qual apresenta-se altas concentrações de arsênio dissolvidas (BARBIÉRO et al., 2007; RITCHER et al., 2019). Entretanto, cabe salientar que, apesar da origem e ocorrência do arsênio no Pantanal estar ainda em vias de compreensão, na presente proposta serão abordados e enfatizados apenas os estudos relacionados ao comportamento de arsênio inorgânico nas lagoas e a sua biogeoDisponibilidade, propondo discutir à luz dos dados obtidos através de técnica DGT a sua distribuição natural, constadas quase que exclusivamente na forma de  $As^V$ .

## **5. MATERIAIS**

### **5.1. Equipamentos e acessórios**

Os principais itens e equipamentos utilizados para o desenvolvimento desse projeto foram:

- Espectrômetro de massa com plasma acoplado indutivamente (Thermo Scientific™, modelo iCAP RQ ICP-MS, Alemanha);
- Amostrador automático (Teledyne Cetac Technologies, modelo ASX-560, EUA);
- Digestor de amostras por micro-ondas (Milestone, modelo ETHOS UP, Itália);
- Dispositivos DGT (capa e pistão) de polipropileno (DGT® Research, Reino Unido);
- Câmara de Difusão em acrílico (Proposta por ZHANG; DAVISON, 1999)
- Mesa agitadora “Open Air Shaker” (Jeio Tech, modelo OS-3000, Coréia do Sul);
- Centrífuga de bancada sem refrigeração (Solab, modelo SL-700, Brasil);
- Capela de fluxo laminar (Telstar Technologies, modelo BV-100, Espanha);
- Capela de exaustão;
- Balança analítica eletrônica (Gehaka, Brasil);
- Sistema de purificação de água (Merck Millipore, modelo Direct-Q® 5 UV, Alemanha);
- Medidor de pH e temperatura (Jenway, Reino Unido);

- Medidor de condutividade elétrica (Jenway, Reino Unido);
- Agitador magnético (Fisatom, Brasil);
- Barras magnéticas (Fisatom, Brasil);
- Pinças de Polimetilpenteno (Vitlab™, Alemanha);
- Hastes de Polimetilpenteno (Kartell Labware, Itália);
- Tubos tipo Falcon de 15 mL e 50 mL (J Prolab, Brasil);
- Concentradores centrífugos de polietersulfona - 10.000 MWCO - (Sartorius Stedim Biotech, modelo Vivaspin® 6, Alemanha);
- Seringas plásticas de 20 mL (BD Plastipak, EUA);
- Filtros de seringa com porosidade de 0,45 µm (Nova Analítica, Brasil);
- Vidrarias de alta qualidade utilizadas em laboratórios (pipetas graduadas, balão aferido, proveta e béquero).

Os materiais e as respectivas vidrarias de laboratório empregues em todos os procedimentos foram previamente descontaminadas através de banho em ácido nítrico 20% (v/v) por 24 h. Em seguida, os materiais foram enxaguados com água deionizada por três vezes e cinco vezes com água ultrapura do sistema de purificação Milli-Q Direct-Q® 5 UV, com resistividade de 18,2 MΩ.cm<sup>-1</sup>.

## 5.2. Reagentes

Os reagentes utilizados para a realização de todos os experimentos foram de grau analítico, com alta percentagem de pureza e estão listados abaixo:

- Ácido nítrico 65% (m/v) (Merck, Alemanha);
- Ácido clorídrico (Merck, Alemanha);
- Hidróxido de sódio (Merck, Alemanha);
- Trióxido de Arsênio (III) p. a. (Merck, Alemanha);
- Hidrogenoarsenato de dissódio (Fluka AG);

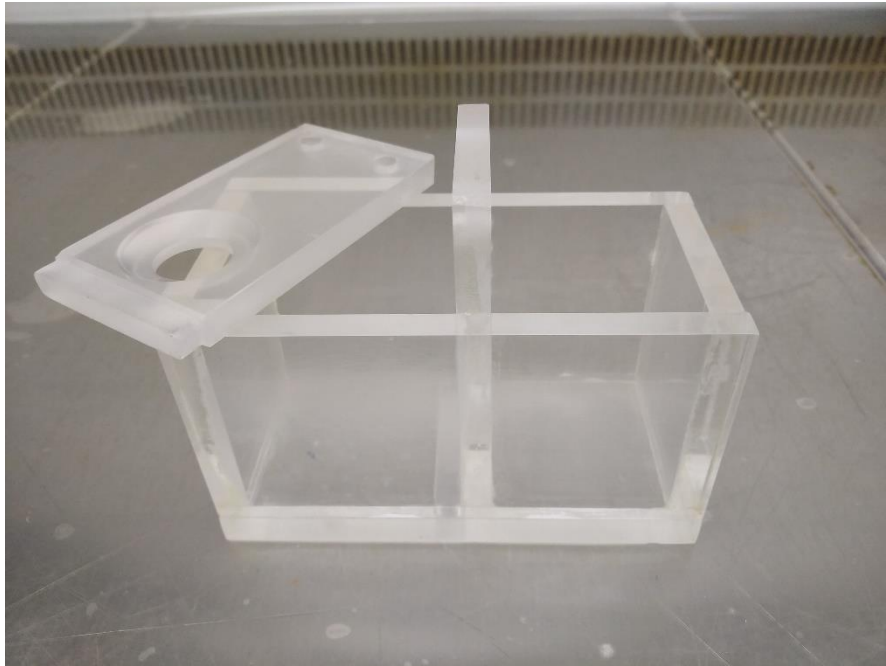
- Nitrato de sódio (Sigma-Aldrich, EUA);
- Iodato de potássio (Sigma-Aldrich, EUA);
- Membranas de Nitrato de Celulose (Sartorius Stedim Biotech, Alemanha);
- Membranas de Ultrafiltração (UF) de polietersulfona - 10.000 MWCO - (Sartorius Stedim Biotech, Alemanha);
- Resinas difusivas de Poliacrilamida (DGT<sup>®</sup> Research, Reino Unido);
- Resinas ligantes de Óxido de Zircônio (ZrO<sub>2</sub>) (DGT<sup>®</sup> Research, Reino Unido);
- Resinas ligantes de sílica gel funcionalizada em 3-Mercaptopropyl (DGT<sup>®</sup> Research, Reino Unido).

## 6. MÉTODOS

### 6.1. Coeficiente de difusão do arsênio utilizando o método da câmara de difusão

Para a avaliação do coeficiente de difusão (D) foram utilizados géis de poliacrilamida, responsáveis por manter a difusão constante na solução e filtros de nitrato de celulose (NC) e de ultrafiltração (UF) para se averiguar as diferentes frações do elemento. Os experimentos foram conduzidos em uma câmara de difusão (Fig. 10), semelhante à proposta por Zhang e Davison (2009), contendo solução de 200 µg L<sup>-1</sup> (25 °C, pH 7,0 e [NaCl] 0,03 M) de As<sup>V</sup> ou As<sup>III</sup> em agitação constante.

Figura 10 – Câmara de difusão em acrílico



Fonte: Dados da pesquisa, 2019

Os compartimentos da câmara de difusão são separados por duas placas, sendo uma fixa e outra móvel, feitas de acrílico e em ambas há um orifício de 1,5 cm de diâmetro para a inserção do filtro e do gel difusivo. Duas soluções (A e B) com o mesmo valor de força iônica e pH foram preparadas, entretanto, apenas na solução A foi adicionado  $200 \mu\text{g L}^{-1}$  de arsênio. Simultaneamente as soluções foram inseridas nos compartimentos. O experimento foi realizado em seis horas e neste intervalo, a cada 20 minutos, alíquotas de 1 mL foram retiradas dos dois compartimentos da câmara. Após preservação, as amostras foram preparadas e determinadas via ICP-MS (Apêndices D e E).

Tendo a massa dos íons que se difunde pelo gel difusivo, de sua espessura, da área de exposição dos componentes na câmara e a constante concentração dos íons difundida na solução B, foi possível determinar, através da equação 6, o coeficiente de difusão do  $\text{As}^{\text{V}}$ :

$$D = (a \cdot \Delta g) / (C \cdot A)^{-1} \quad (6)$$

Onde:

**D** é o coeficiente de difusão ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ )

**a** é a inclinação angular da reta, estabelecida pela relação de massa difundida no compartimento B por unidade de tempo ( $\text{ng s}^{-1}$ )

$\Delta g$  é a espessura do agente difusivo (cm)

$C$  é a concentração conhecida no compartimento A ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )

$A$  é a área do orifício da câmara ( $\text{cm}^2$ ).

Este procedimento foi efetuado especificamente para a determinação de cada espécie, sendo inicialmente determinado o  $D_{\text{As}^{\text{V}}}$ . Posteriormente, da mesma maneira, o experimento foi realizado para a determinação do  $D_{\text{As}^{\text{III}}}$ .

## 6.2. Fracionamento de $\text{As}^{\text{V}}$ na presença de substâncias húmicas

Foram conduzidas imersões curtas (6 h) e longas (24 h) dos dispositivos DGT, otimizados com a resina de  $\text{ZrO}_2$  para a retenção de  $\text{As}^{\text{V}}$  e poliacrilamida como agente difusivo, utilizando os filtros de NC e UF. O objetivo desse experimento foi o de separar as diferentes frações de  $\text{As}^{\text{V}}$  e verificar as possíveis interações do analito com substâncias húmicas. Para a realização desse experimento, foi preparado 2 L de solução de  $\text{As}^{\text{V}}$   $200 \mu\text{g L}^{-1}$  +  $24,5 \mu\text{g L}^{-1}$  de substância húmica (25 °C, pH 7,0 e  $[\text{NaCl}]$  0,03 M). Em constante agitação, parâmetros como pH, temperatura e força iônica foram medidos. Alíquotas de 1 mL foram retiradas a cada 6 h em todo o período das imersões.

## 6.3. Retenção e fator de eluição de $\text{As}^{\text{III}}$ e $\text{As}^{\text{V}}$

Com o propósito de examinar a retenção e o fator de eluição das resinas de mercapto-sílica e  $\text{ZrO}_2$ , para a adsorção de  $\text{As}^{\text{III}}$  e  $\text{As}^{\text{total}}$  (BENNETT et al., 2011; SUN et al., 2014), respectivamente, foram preparadas, separadamente, duas soluções de 200 mL contendo concentrações de  $\text{As}^{\text{III}}$  ou  $\text{As}^{\text{V}}$  de  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  em pH 7, ajustadas com  $\text{HNO}_3$  2% e  $1 \text{ mol L}^{-1}$  NaOH e força iônica de  $0,03 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{NaNO}_3$ . As respectivas espécies de arsênio foram inseridas nas soluções sob preparo, estando as mesmas em constante agitação em béqueres de vidro sobre um agitador magnético. No decorrer do experimento, ambas as soluções foram transferidas para seis Tubo Falcon 50 mL, a fim de conduzir esse estudo em triplicatas. Então, uma resina de mercapto-sílica foi inserida em cada tubo contendo a solução de  $\text{As}^{\text{III}}$  e de maneira análoga, uma resina de  $\text{ZrO}_2$  fora imersa em cada tubo com solução de  $\text{As}^{\text{V}}$ . Posterior a esses procedimentos, os seis tubos, contendo as resinas ligantes, foram posicionados em uma mesa agitadora, permanecendo em constante agitação por um período de 24 h.



Alíquotas de 1 mL foram retiradas de cada tubo, no início e no final deste experimento, para a determinação das concentrações. Logo após estas imersões, os agentes ligantes foram removidos das respectivas soluções e transferidos para seis tubos tipo Falcon 15 mL contendo as soluções eluentes para a separação dos analitos-alvos. As metodologias aplicadas neste experimento foram embasadas e realizadas de acordo com as investigações propostas por Bennett et al. (2011) para o processo de eluição da resina de mercapto-sílica e Sun et al. (2014) para a separação do analito no ligante de  $ZrO_2$ . Desse modo, para o procedimento de eluição da resina de mercapto-sílica foi preparada uma solução mista contendo  $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$  e  $0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ KIO}_3$ , enquanto para a recuperação do analito na resina de  $ZrO_2$ , uma solução de  $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$  fora preparada. As resinas de mercapto-sílica e  $ZrO_2$ , então, foram inseridas nos tubos em que continham as suas respectivas soluções eluentes, com o volume de 2 mL e foram colocados em agitação por 24 h. Concluído esse período, as resinas foram retiradas e as soluções contendo os eluentes foram preservadas e avolumadas para 15 mL com água ultrapura. Findado o processo de retenção e eluição, as concentrações das espécies inorgânicas de arsênio nas soluções (alíquotas e eluatos) foram determinadas por ICP-MS. Após as imersões, para examinar a sua eficiência foi calculado o fator de eluição ( $f_e$ ) através da equação 7 (ZHANG; DAVISON, 1995; EISMANN, 2017):

$$f_e = C_{inicial}/C_{final} \quad (7)$$

Em que  $C_{inicial}$  representa a concentração conhecida da solução e  $C_{final}$  refere-se a concentração determinada após a eluição das resinas.

#### 6.4. Montagem dos dispositivos

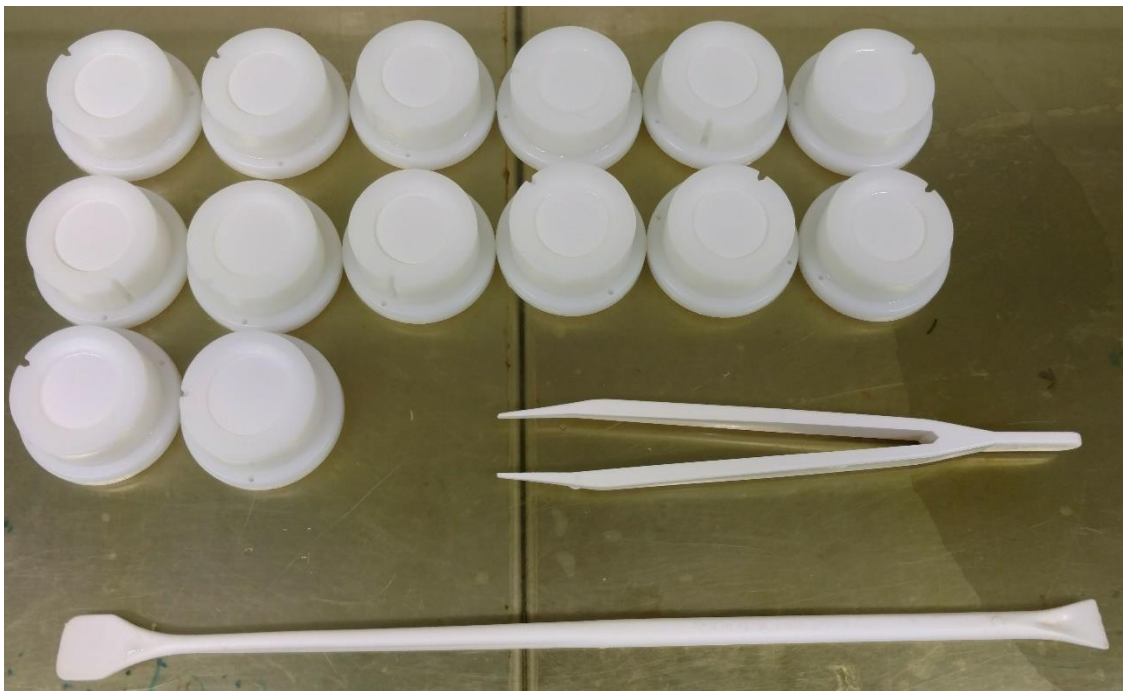
O processo de montagem dos dispositivos utilizados na expedição de campo se deu através de um rigoroso controle de contaminação externa, sendo esta atividade desenvolvida *in lab*, em uma sala pressurizada, preparada para tal finalidade e com o auxílio de uma capela de fluxo laminar, assegurando assim, superfícies livres de contaminação. Os componentes do dispositivo DGT e demais utensílios de laboratório empregues neste procedimento foram descontaminados e lavados previamente, conforme citado.

Os dispositivos DGT são constituídos por duas peças de polipropileno, sendo denominadas de capa e pistão. Sobre essas partes são posicionadas três camadas,

sendo a resina ligante (mercapto-sílica ou  $ZrO_2$ ) aplicada para adsorver as espécies de interesse, o agente difusivo com função de possibilitar a difusão constante ao longo do tempo e um filtro de celulose para a proteção do dispositivo no sistema. Dispostas as três camadas, a capa é encaixada no pistão com o propósito de fixar todos os componentes, de modo que apenas a última camada do dispositivo, no caso, o filtro de proteção, fique exposto diretamente com a solução.

Ao total foram montados 108 dispositivos para aplicação em campo, dos quais 54 estavam otimizados com o agente ligante de Mercapto-sílica e 54 dispositivos aperfeiçoados com a resina de  $ZrO_2$ .

Figura 11 – Montagem dos dispositivos empregues na expedição de campo



Fonte: Dados da pesquisa, 2019.

### 6.5. Amostragem e imersão de DGT em campo

Para a imersão *in situ* dos dispositivos, foram selecionadas, durante o período de seca na região (setembro/2019), três lagoas alcalinas (Fig. 12) de características biogeoquímicas distintas, localizadas nas proximidades da fazenda São Roque. As lagoas amostradas eram compostas por águas verde, preta e cristalina, sendo representadas pelos códigos SR-04, SR-06 e SR-07, respectivamente. No início de cada imersão, as características de cada lagoa (borda e centro) foram medidas

através de parâmetros abióticos, como condutividade elétrica ( $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), pH, temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) e profundidade (vide apêndices).

Os 108 dispositivos DGT utilizados neste estudo foram previamente otimizados para a determinação de arsênio inorgânico total e especiação de arsenito inorgânico trivalente. Resinas de  $\text{ZrO}_2$  (SUN et al., 2014) foram utilizadas para a retenção de  $\text{As}_{\text{total}}$ , enquanto agentes ligantes de mercapto-sílica (BENNETT et al., 2011) foram empregues para a adsorção seletiva de  $\text{As}^{\text{III}}$ . Filtros de membranas de nitrato de celulose (NC) e de ultrafiltração (UF), contendo diferentes porosidades, foram usadas nos dispositivos para examinar as variadas frações de arsênio nas lagoas. Dispositivos para a análise da DBL também foram empregues nessa campanha.

Figura 12 – Imagem de satélite das lagoas amostradas na expedição de campo



Fonte: Google Earth Pro

Para a determinação *in situ* de cada lagoa foram utilizados o total de 36 dispositivos, sendo 12 inseridos na borda e 24 no centro (triplicatas de cada resina ligante). A imersão ocorreu em um período de 24 h. Além das imersões em cada lagoa, foram coletadas amostras de água para determinações *in lab* de arsênio total e análise das frações dissolvidas e particuladas.

A primeira lagoa analisada foi a SR-04 (Fig. 13), localizada entre as coordenadas -19.38201 S; -056.32883 W. Possuindo águas de coloração verde, esta lagoa apresenta alta salinidade, teores de macro e micronutrientes, pH extremamente alcalino (9.9) e evidentes florações cianobacterianas. Os fitoplanctons ali presentes são capazes de metabolizar o arsênio, podendo desempenhar um papel essencial em seu ciclo e influenciando sua especiação e biogeoquímica. Entretanto, estes microrganismos também podem apresentar baixo fator de bioacumulação decorrente de sua tolerância ao elemento ou por condições que ocorrem na superfície d'água, como a complexação de arsênio com a matéria orgânica, responsável por limitar a sua disponibilidade no ambiente. As maiores concentrações das espécies inorgânicas ( $As^{III}$  e  $As^V$ ) foram encontradas nesta lagoa, dissolvidos em suas águas superficiais, variando na borda e no centro, entretanto com predominância de  $As^V$  em decorrência das condições aeróbicas e atividades metabólicas autotróficas dos microrganismos presentes.

Figura 13 – Lagoa SR-04 (verde)



Fonte: Dados da pesquisa, 2019

A lagoa preta, representada pelo código SR-06 (Fig. 14), se encontra entre as coordenadas -19.39219 S; -056.32573 W e exibe águas muito turvas, baixos teores de matéria orgânica e sinais de comunidade bacteriana. Através das concentrações

obtidas nos dispositivos, foi possível constatar a presença das duas espécies inorgânicas de arsênio, porém com elevada concentração de  $As^V$ .

No entorno desta lagoa se observa a formação de silcrete, uma camada endurecida no solo e rica em sílica, resultante do elevado pH (9.1) e do intenso processo de evaporação em época de seca. A silicificação ocorre na interface água-solo, devido a saturação de sílica nas águas subsuperficiais procedentes da lagoa. Esta formação pode ser responsável pela adsorção de vários elementos, incluindo o arsênio, incorporando substâncias estranhas como espécies moleculares no interior dos precipitados. Conseqüentemente, parte do arsênio dissolvido, inicialmente nas águas superficiais e subsuperficiais pode ser retido junto à esta formação, sendo remobilizado para a coluna d'água associado ao material suspenso (nano partículas de sílica), oriundos das ações erosivas do silcrete. O equilíbrio entre estes processos, podem estar, então, influenciando a biogeoquímica do arsênio nesta lagoa (no prelo)<sup>1</sup>.

Figura 14 – Lagoa SR-06 (preta)



Fonte: Dados da pesquisa, 2019

---

<sup>1</sup> HERNÁNDEZ, A. H. Estudo do ciclo biogeoquímico do Arsênio no Pantanal de Nhecolândia. 2017. Tese (Doutorado em Química). Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. Campinas (SP). 2017. (Em fase de elaboração).

De água cristalina, a lagoa SR-07 (Fig. 15) está situada entre as coordenadas -19.39868 S; -056.32986 W e exibe abundante matéria orgânica não degradada em suas águas, na forma de fibras vegetais. Com pH 8.7, nas águas desta lagoa foram verificadas baixas concentrações de arsênio inorgânico, em comparação com as anteriores, no entanto, as duas espécies foram encontradas em sua borda e centro, contudo, novamente com o predomínio da espécie de  $As^V$ .

Figura 15 – Lagoa SR-07 (cristalina)



Fonte: Dados da pesquisa, 2019

### 6.6. Coleta de amostras

Amostragem de águas superficiais para análise do teor total, dissolvido e ultrafiltrado foram realizadas em cada lagoa, em sua borda e centro. Armazenadas em frascos de 100 mL, previamente descontaminados para determinação *in lab*.

As amostras foram preparadas de maneiras distintas, submetendo-as a tratamentos adequados. Para a determinação do teor total, as amostras foram digeridas em forno micro-ondas (Milestone, modelo ETHOS UP) na presença de  $HNO_3$  para dissolução da elevada concentração de particulados em solução; Para a análise dissolvida, as águas foram filtradas ( $0,45 \mu m$ ) para a efetuar a separação do material particulado; A ultrafiltração foi realizada através de concentradores centrífugos Vivaspin® 6 de 10 kDa para a separação de micropartículas das águas.

### 6.7. Eluição de arsênio

Os procedimentos de eluição dos dispositivos aplicados em campo ocorreram analogamente aos experimentos anteriores e de acordo com as metodologias desenvolvidas por Bennett et al. (2011) e Sun et al. (2014). Portanto, para a eluição das resinas de mercapto-sílica fora preparada uma solução mista de  $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$  e  $0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ KIO}_3$  e para a eluição do analito no ligante de  $\text{ZrO}_2$ , uma solução de  $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$ .

As resinas ligantes foram inseridas individualmente em tubos de 15 mL, contendo 2 mL das respectivas soluções eluentes para a recuperação dos analitos. Posteriormente, os tubos foram mantidos em constante agitação por 24 h e após esse período, as resinas foram descartadas. As soluções excedentes dos tubos foram diluídas, para em seguida, serem determinadas.

### 6.8. Coeficiente de difusão ajustado

Devido a heterogeneidade das águas amostradas em campo, foi-se necessário realizar experimentos que simulassem os parâmetros físico-químicos medidos nas três lagoas, com o intuito de determinar o coeficiente de difusão das espécies inorgânicas de arsênio e a capacidade de retenção das resinas sob condições extremas. Desse modo, foram feitas imersões de dispositivos DGT em seis soluções de 4 L, contendo aproximadamente  $200 \mu\text{g L}^{-1}$  de  $\text{As}^{\text{III}}$  ou  $\text{As}^{\text{V}}$  em faixas de pH pré-ajustadas e que variavam de 8.7 a 9.9. A força iônica, em ambas as soluções, foi testada na concentração de  $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{NaNO}_3$ .

Em cada solução foram imersos oito dispositivos por 24 h, em temperatura controlada, sendo retirados após 4, 8, 12 e 24 h. Os amostradores foram otimizados de maneira idêntica aos utilizados na expedição de campo.

### 6.9. Determinação de arsênio via ICP-MS

As determinações dos experimentos preliminares, das amostras de água (total, dissolvido e ultrafiltrado) e eluatos dos dispositivos DGT foram realizadas por ICP-MS. As condições de operação do equipamento podem ser observadas na tabela a seguir:

Tabela 2 - Condições de operação do ICP-MS para determinação de arsênio

Nebulizador		MicroMist™
Potência do plasma (W)		1550,00
Velocidade da bomba peristáltica (rpm)		40.00
Vazão do gás de nebulização		1.0 L/min
Vazão do gás auxiliar		0,80 L/min
Vazão do gás de refrigeração		14,00 L/min
Replicas		3
Tocha	Vertical (mm)	0,30
	Horizontal (mm)	-0,40

O modo de detecção empregado nessa operação foi o KED. Este modo pressuriza a célula de colisão com gás e aplica uma barreira de discriminação energética para remover possíveis interferências espectrais poliatômicas durante a análise.

Os padrões para a construção da curva de calibração foram preparados a partir de solução estoque de  $\text{As}^{\text{V}}$   $\sim 40 \text{ mg L}^{-1}$ . Após diluição, padrões de 0, 5, 10, 15, 25 e 50  $\mu\text{g L}^{-1}$  foram elaborados e preservados em  $\text{HNO}_3$  2%. A curva analítica obtida apresentou  $R^2 = 0,998$ .

O desempenho, a sensibilidade e a estabilidade do equipamento, foi avaliado utilizando a solução Tune B, contendo 1  $\mu\text{g L}^{-1}$  Li, Co, In, Ba, Ce, Bi, U em  $\text{HNO}_3$  2% e HCl 0,5%.

Padrões internos são soluções utilizadas nas análises para compensar os efeitos do drift instrumental, na resposta ou sensibilidade, ocasionados por múltiplos processos na introdução das amostras ou extração de íons. Os elementos Sc, Ge, Y e In foram selecionados como padrão interno nesta análise, com o objetivo de corrigir possíveis efeitos de matriz ou instabilidade instrumental.

## 7. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 7.1. Coeficiente de difusão do arsênio utilizando o método da câmara de difusão

A Figura 16 exibe o gráfico referente às massas de  $\text{As}^{\text{V}}$  difundidas ao longo do tempo pelo agente difusivo e sobreposto a este, o filtro NC. Em seguida, durante o



mesmo intervalo de tempo amostrado é apresentado, na Figura 17, a difusão do analito através do gel de poliacrilamida, aplicado juntamente com o filtro de UF.

Figura 16 – Determinação do coeficiente de difusão de  $As^V$  pelo método da câmara de difusão utilizando filtro de nitrato de celulose (NC)

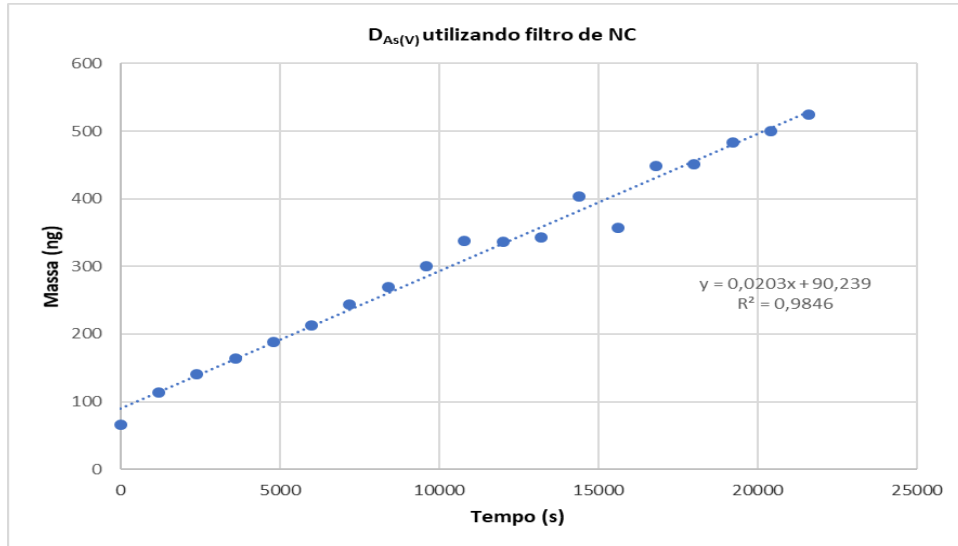
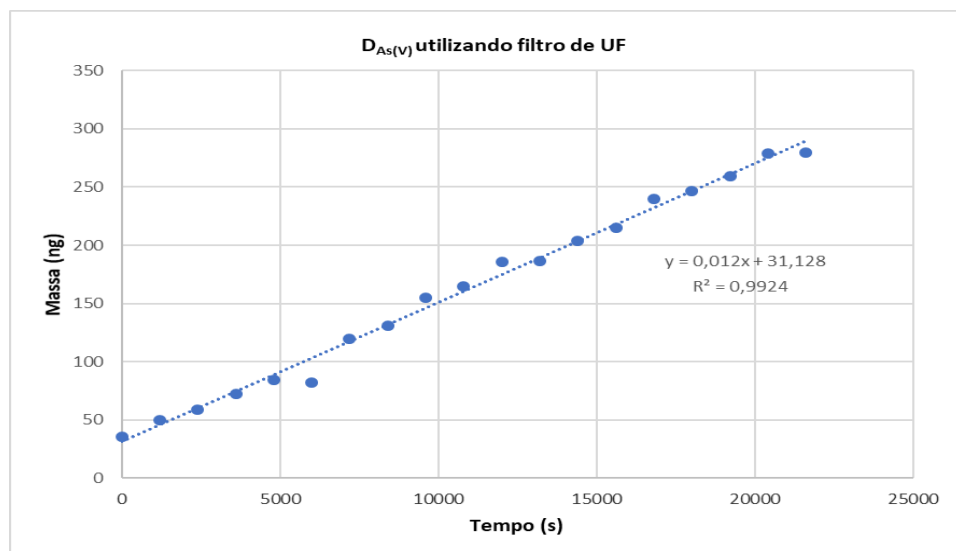


Figura 17 – Determinação do coeficiente de difusão de  $As^V$  pelo método da câmara de difusão utilizando filtro de ultrafiltração (UF)



Pelo método da câmara de difusão foi possível analisar que houve linearidade durante o tempo amostrado (6 h). Os coeficientes de difusão obtidos através deste método, foram de  $4,40 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  e  $2,81 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  para os filtros de NC e UF, respectivamente. Em comparação com os dados já descritos na literatura, pôde-se constatar que o valor de  $As^V$  determinado com força iônica de  $0,03 \text{ M L}^{-1} \text{ NaCl}$ ,

utilizando o filtro de NC e o difusivo de poliacrilamida, esteve menor ou ficou próximo aos determinados por Fitz et al. (2003)  $5,69 \pm 0,14 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , por Panther et al. (2008)  $4,85 \pm 0,35 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  e também por Sun et al. (2014)  $6,78 \pm 0,11 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Por não haver descrições na literatura relacionadas a este método utilizando o filtro de UF, não foi possível realizar a comparação dos dados.

Este experimento foi executado em condições controladas, com soluções de concentrações conhecidas e em pH neutro. Posto isso, vale salientar que mesmo os valores obtidos apresentarem certa concordância, não se mostraram adequados para se calcular a difusão dos dispositivos expostos a elevadas faixas de pH.

Os mesmos parâmetros foram adotados para a determinação do  $D_{\text{As}^{\text{III}}}$  na câmara de difusão, contudo de maneira oposta, os resultados acerca dessa espécie não apresentaram linearidade, exibindo diversas incoerências durante o período do experimento.

## **7.2. Fracionamento de $\text{As}^{\text{V}}$ na presença de substâncias húmicas**

Dispositivos com filtros de diferentes porosidades foram empregues para avaliar distintas frações de  $\text{As}^{\text{V}}$  na presença de substância húmica. As frações de  $\text{As}^{\text{V}}$  obtidas na imersão curta (6 h) foram de  $85,8 \pm 11,2\%$  para os dispositivos otimizados com filtro de NC ( $0,45 \mu\text{m}$ ), enquanto nos amostradores com UF (10 kDa), o valor obtido foi de  $57,0 \pm 2,1\%$ . As frações na imersão longa (24 h) foram de  $61,7 \pm 1,5\%$  e  $60,6 \pm 21,7$  utilizando os respectivos filtros.

Os resultados indicam que na imersão curta (6 h) houve interações do analito com esta mistura de substâncias orgânicas. Por outro lado, os resultados na imersão longa (24 h) não apresentaram diferenças significativas nas concentrações. Pressupõe-se que na imersão longa, a solução tenha atingido o seu equilíbrio durante o período amostrado, formando complexos de tamanhos maiores, retidos em ambos os dispositivos otimizados com os distintos filtros (NC e UF).

## **7.3. Retenção e fator de eluição de $\text{As}^{\text{III}}$ e $\text{As}^{\text{V}}$**

As capacidades de retenção foram avaliadas introduzindo diretamente as resinas em soluções contendo  $\text{As}^{\text{III}}$  ou  $\text{As}^{\text{V}}$  em concentrações de  $100 \mu\text{g L}^{-1}$ . Após 24 h em agitação ininterrupta, os agentes ligantes passaram pelo procedimento de eluição para separação dos analitos. As recuperações obtidas foram de  $58,3 \pm 4,4\%$

para as resinas de mercapto-sílica e  $65,7 \pm 13,5\%$  para o ligante de  $ZrO_2$ . Todavia, os resultados desse experimento se mostraram inferiores aos fatores de eluição apresentado por Bennett et al. (2011) e por Sun et al. (2014) para a resina de mercapto-sílica e  $ZrO_2$ , sendo de  $85,6 \pm 1,7\%$  e  $88,4 \pm 2,0\%$ , respectivamente.

Por apresentarem concentrações inferiores, tem-se a hipótese que houve saturação das resinas durante o período amostrado. Portanto, novos experimentos serão conduzidos posteriormente, em soluções de menores concentrações, a fim de complementar estas avaliações.

#### 7.4. Coeficiente de difusão ajustado

Com o objetivo de obter distintos coeficientes de difusão (D), de acordo com as características das águas amostradas, espécie de arsênio e filtro empregado (NC ou UF), seis imersões de dispositivos foram realizadas *in lab*, em soluções sintéticas de  $As^{III}$  ou  $As^V$ , sob parâmetros físico-químicos similares aos medidos nas lagoas da Nhecolândia.

Também foi possível analisar a sorção das espécies pelas respectivas resinas, exibindo retenção positiva na maior parte do período amostrado (24 h), em ambas faixas de pH (8.7 – 9.9) e força iônica ajustada na concentração de  $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  de  $NaNO_3$ . Contudo, após tratamento dos dados, alguns pontos das curvas foram descartados, pois os valores se mostraram incongruentes, podendo isso estar relacionado às condições empregadas ou possíveis contaminações durante a amostragem. Na Tabela 3 serão exibidos os coeficientes de difusão obtidos para cada lagoa, calculados através da equação 6. As respectivas massas e os gráficos serão apresentados na seção de apêndices.

Tabela 3 -  $D_{As^{III}}$  obtidos nas condições de cada lagoa, utilizando dispositivos otimizados com resinas de mercapto-sílica e filtros de diferentes porosidades (NC e UF)

Coeficientes de difusão	Lagoa SR-04	Lagoa SR-06	Lagoa SR-07
$As^{III}$ (NC)	$7,8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	$8,8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	$1,1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$
$As^{III}$ (UF)	$3,5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	$6,1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	$5,3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$

Tabela 4 -  $D_{As^V}$  obtidos nas condições de cada lagoa, utilizando dispositivos otimizados com resinas de  $ZrO_2$  e filtros de diferentes porosidades (NC e UF)

Coeficientes de difusão	Lagoa SR-04	Lagoa SR-06	Lagoa SR-07
$As^V$ (NC)	$2,3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	$3,4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	$1,9 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$
$As^V$ (UF)	$1,4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	$6,5 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	$9,9 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$

Pelo fato destes coeficientes de difusão terem sido determinados em condições similares às das lagoas, optou-se por utilizá-los para o tratamento dos resultados obtidos em campo, com isso as concentrações ficaram mais coerentes em relação aos coeficientes de difusão determinados através do método da câmara de difusão.

### 7.5. Fracionamento e especiação química *in situ* de arsênio nas lagoas da Nhecolândia

Os gráficos subsequentes (Fig. 18, Fig. 19 e Fig. 20) exibem as concentrações de arsênio determinadas nas amostras coletadas das águas superficiais e nos eluatos dos dispositivos DGT empregues *in situ*. As tabelas contendo as concentrações de ambas as avaliações podem ser apreciadas nos apêndices (L, M e N).

As diferenças entre as concentrações totais e dissolvidas de arsênio determinadas nas três lagoas mostraram-se mínimas, indicando que uma porção muito pequena de arsênio presente nas lagoas estava ligada ao material particulado.

As concentrações de arsênio na fração ultrafiltrada (10 kDa) na borda e no centro das três lagoas foram semelhantes. As maiores concentrações foram observadas na lagoa SR-06 (~42-45 %) enquanto as menores foram verificadas na SR-07 (~11-13 %). Contudo, a menor concentração na lagoa SR-07 representou uma proporção de arsênio na fração de 10 kDa de ~30 a 35% quando comparado com a fase dissolvida. Proporção semelhante (~26 a 31%) foi verificada na lagoa SR-06 e menor proporção foi observada na lagoa SR-04 (~8 a 9%).

No entanto, baixas concentrações de arsênio, em ambas as lagoas, foram observadas através desta metodologia, não estando concordante com os resultados obtidos através dos dispositivos DGT (amostragem passiva) otimizados com filtros de ultrafiltração, aplicados *in situ*. Apesar das membranas possuírem a mesma porosidade, houve diferenças significativas em seus resultados. Portanto, parte-se do pressuposto que o procedimento para determinação do teor ultrafiltrado realizado *in*

*lab*, em tubos centrífugos, através de um sistema forçado (não passivo), apresentou inconsistências devido aos procedimentos metodológicos envolvidos.

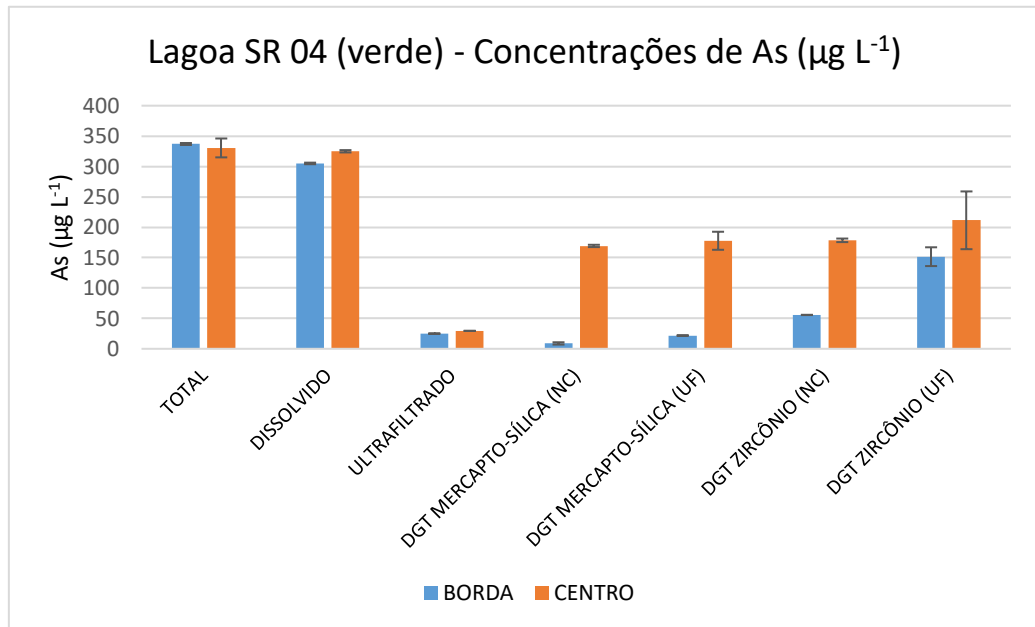
As maiores concentrações de arsênio na fase particulada e dissolvida foram observadas na lagoa SR-04 (verde). A concentração total determinada na borda e no centro foi de  $337 \pm 1.6 \mu\text{g L}^{-1}$  e  $330.5 \pm 15.5 \mu\text{g L}^{-1}$  respectivamente, enquanto a concentração da fração dissolvida foi de  $305 \pm 1.3 \mu\text{g L}^{-1}$  na borda e  $325 \pm 1.9 \mu\text{g L}^{-1}$  no centro.

Por meio dos dispositivos DGT, foi possível realizar a sorção de arsênio inorgânico total através das resinas de  $\text{ZrO}_2$  e a retenção seletiva para a espécie de  $\text{As}^{\text{III}}$  através do ligante de mercapto-sílica. A diferença entre os dados gerados pelos dispositivos permitiu calcular as concentrações lábeis de ambas as espécies ( $\text{As}^{\text{III}}$  e  $\text{As}^{\text{V}}$ ) no sistema. Concentrações elevadas de arsênio inorgânico foram encontradas nesta lagoa, principalmente em seu centro, onde há um aumento significativo, sobretudo da espécie  $\text{As}^{\text{III}}$ . As membranas de NC e UF tiveram comportamentos similares na sorção nas duas fases ligantes. Os filtros de UF foram empregues com o objetivo de fracionar as diferentes frações de arsênio, distinguindo as lábeis e complexadas.

A fração lábil de  $\text{As}^{\text{III}}$  na lagoa SR-04 (verde) determinada na borda foi de  $8.8 \pm 1.9 \mu\text{g L}^{-1}$  (NC) e  $21.7 \pm 0.5 \mu\text{g L}^{-1}$  (UF), enquanto no centro, as concentrações desta espécie aumentaram substancialmente para  $169.2 \pm 1.9 \mu\text{g L}^{-1}$  (NC) e  $177.7 \pm 14.9 \mu\text{g L}^{-1}$  (UF). O arsênio inorgânico total em sua fração lábil foi de  $55.7 \pm 0.2 \mu\text{g L}^{-1}$  (NC) e  $151.5 \pm 15.4 \mu\text{g L}^{-1}$  (UF) na borda, enquanto no centro as concentrações aumentaram para  $178.4 \pm 2.9 \mu\text{g L}^{-1}$  (NC) e  $211.4 \pm 47.5 \mu\text{g L}^{-1}$  (UF).

Foi verificado um aumento significativo na concentração de arsênio total no centro, mas não tão considerável quanto o aumento da espécie trivalente. A lagoa SR-04 (verde) possui uma grande quantidade de biomassa de fitoplânctons em suas bordas, entretanto, no centro da lagoa essa quantidade é notavelmente menor. Esse "efeito de borda" verificado pode alterar as condições de especiação do ambiente, induzindo uma diminuição na disponibilidade de arsênio na borda da lagoa. Além disso, os dados obtidos sugerem que a maior concentração de arsênio no centro (>80%) era referente a espécie de  $\text{As}^{\text{III}}$ . Na beira do lago, uma proporção consideravelmente menor de  $\text{As}^{\text{III}}$  foi observada, indicando que esse "efeito de borda" poderia envolver um processo de complexação de  $\text{As}^{\text{III}}$  pela biomassa presente nas margens desta lagoa.

Figura 18 – Concentrações médias de arsênio na lagoa SR-04 (verde)



As concentrações totais de arsênio observadas na lagoa SR-06 (preta) foi de  $156 \pm 1.4 \mu\text{g L}^{-1}$  na borda e  $150.5 \pm 0.6 \mu\text{g L}^{-1}$  no centro. As concentrações da fração dissolvida foi de  $158 \pm 0.5 \mu\text{g L}^{-1}$  e  $145.5 \pm 1,4 \mu\text{g L}^{-1}$  na borda e centro, respectivamente.

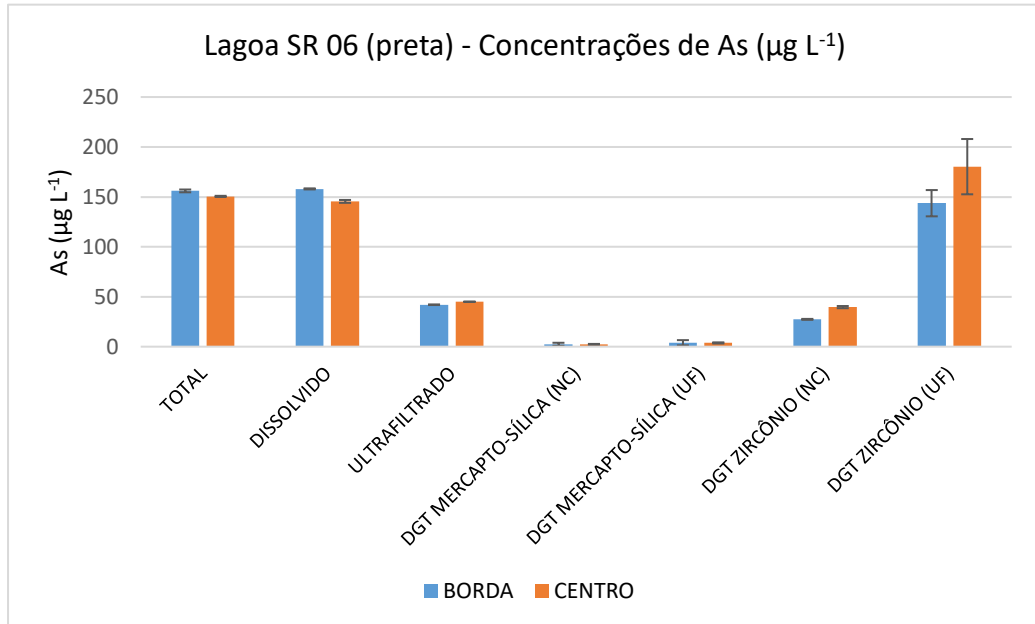
O arsênio inorgânico mensurado na lagoa SR-06 (preta) apresentou concentrações similares entre o teor total e dissolvido. Os valores das amostras ultrafiltradas (10 kDa) tiveram acréscimos em suas concentrações, podendo estar o arsênio associado às nanopartículas suspensas de sílica nas águas, oriundos dos processos relacionados à formação de silcrete nesta lagoa.

Em relação às espécies inorgânicas, ambas foram detectadas pelos dispositivos. As frações lábeis de arsênio inorgânico total determinadas nesta lagoa foram de  $27,3 \pm 0,5 \mu\text{g L}^{-1}$  (NC) e  $143,6 \pm 13,2 \mu\text{g L}^{-1}$  (UF) na borda, enquanto no centro as concentrações foram de  $39,6 \pm 1,1 \mu\text{g L}^{-1}$  (NC) e  $180,2 \pm 27,7 \mu\text{g L}^{-1}$  (UF).

Apesar de fornecer valores concordantes com os teores totais e dissolvidos, os resultados dos dispositivos com filtros de UF apresentaram concentrações muito díspares em comparação com as amostragens realizadas pelos dispositivos com os filtros de NC, exibido valores muito elevados, podendo estar sofrendo interferências na amostragem durante o tempo monitorado.

As concentrações de  $As^{III}$  mensuradas nesta lagoa foram baixas, sendo de  $2,4 \pm 1,5 \mu\text{g L}^{-1}$  (NC) e  $3,9 \pm 2,6 \mu\text{g L}^{-1}$  (UF) na borda, à medida que no centro as concentrações determinadas foram de  $2,3 \pm 0,5 \mu\text{g L}^{-1}$  (NC) e  $3,7 \pm 0,6 \mu\text{g L}^{-1}$  (UF), não apresentando, assim, diferenças significativas nos dois pontos.

Figura 19 – Concentrações médias de arsênio na lagoa SR-06 (preta)



Das três lagoas analisadas, a SR-07 (cristalina) foi a que apresentou os menores teores de arsênio em suas águas. As concentrações do teor total na borda foram  $37 \pm 0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ , enquanto no centro as concentrações foram de  $35,5 \pm 0,4 \mu\text{g L}^{-1}$ . A fração dissolvida na borda desta lagoa foi de  $36 \pm 0,2 \mu\text{g L}^{-1}$ , enquanto no centro apresentou concentrações de  $37 \pm 0,2 \mu\text{g L}^{-1}$ .

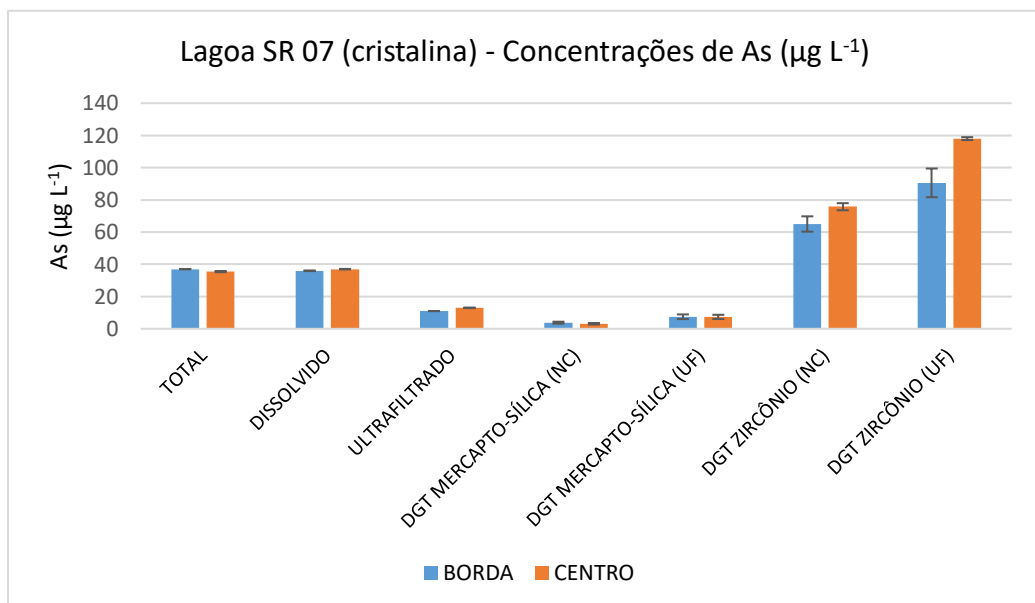
A fração lábil de  $As^{III}$  determinada nesta lagoa foi de  $3,8 \pm 0,6 \mu\text{g L}^{-1}$  (NC) e  $7,4 \pm 1,4 \mu\text{g L}^{-1}$  (UF) em sua borda e  $3,1 \pm 0,5 \mu\text{g L}^{-1}$  (NC) e  $7,3 \pm 1,3 \mu\text{g L}^{-1}$  (UF) no centro.

As concentrações de arsênio inorgânico total foi de  $65,03 \pm 4,8 \mu\text{g L}^{-1}$  (NC) e  $90,5 \pm 8,9 \mu\text{g L}^{-1}$  (UF) na borda, enquanto no centro os valores obtidos foram de  $75,7 \pm 2,2 \mu\text{g L}^{-1}$  (NC) e  $118,01 \pm 0,9 \mu\text{g L}^{-1}$  (UF), indicando que o arsênio nesta lagoa pode estar complexado também com moléculas maiores.

Nesta lagoa, nota-se que as frações lábeis obtidas *in situ* pelos dispositivos apresentaram concentrações superiores em comparação com o teor total e dissolvido.

Em decorrência das características hidroquímicas de cada ponto, deve-se ponderar que estes resultados foram obtidos por procedimentos variados e com escalas de tempo diferentes. Essa diferença se deve ao fato de as imersões dos dispositivos terem sido efetuadas continuamente pelo período de 24 h, enquanto, por outro lado, as águas amostradas passaram por procedimentos de coleta, preservação e preparo diferentes, sendo determinadas *in lab*. Conseqüentemente, as concentrações totais e dissolvidas podem ter sofrido alterações causadas por diversos fatores durante a amostragem e o transporte.

Figura 20 – Concentrações médias de arsênio na lagoa SR-07 (cristalina)



Em ambas as lagoas, devido ao baixo fluxo de suas águas, dispositivos foram montados com dois géis difusivos para avaliar o efeito da DBL, com o intuito de analisar a sua espessura e possíveis influências na concentração do analito. Todavia, não houve interferência significativa nos resultados.

## 8. CONSIDERAÇÕES FINAIS

As paisagens e as características que envolvem a sub-região pantaneira da Nhecolândia são intrigantes e extremas por conta de suas distintas morfologias e de seu complexo sistema hidrológico. A variedade de suas águas superficiais é evidente, apresentando inúmeros parâmetros físico-químicos e biológicos, além de elevadas concentrações de arsênio dissolvido.



Os objetivos que orientaram esta pesquisa foram o de efetuar o fracionamento químico de arsênio nas águas amostradas das lagoas e realizar a especiação *in situ* de arsênio inorgânico através da técnica de Difusão em Filmes Finos por Gradiente de Concentração (DGT), para avaliar as suas concentrações e o seu comportamento biogeoquímico no sistema.

Através dos resultados obtidos nas amostras de teor total, dissolvida e ultrafiltrada (10 kDa), foram apresentadas distintas concentrações de arsênio nas bordas e centros de ambas as lagoas, em razão de suas características hidroquímicas e técnicas amostradas. Nas determinações *in lab*, houve semelhanças entre as concentrações do teor total e a fração filtrada em 0,45 µm nas três lagoas, podendo-se notar que o arsênio está dissolvido nas águas e muito pouco sorvido nos materiais particulados.

As concentrações obtidas nos dispositivos para sorção de arsênio inorgânico total apresentaram valores aproximados às frações particuladas e dissolvidas nas lagoas SR-04 (verde) e SR-06 (preta). Todavia, na lagoa SR-07 (cristalina) foi constatada a presença de arsênio inorgânico total, porém em menores concentrações comparadas às lagoas anteriores.

Através da aplicação das resinas seletivas de mercapto-sílica foi possível realizar a especiação *in situ* deste elemento, evidenciando a presença da espécie As<sup>III</sup> nas três lagoas investigadas. Sua maior concentração se deu no centro da lagoa SR-04 (verde), enquanto nas lagoas SR-06 (preta) e SR-07 (cristalina), as concentrações desta espécie estiveram muito baixas.

Ambos os dispositivos aplicados *in situ* para a sorção de As<sub>total</sub> e As<sup>III</sup> apresentaram eficácia durante o período amostrado, em condições extremas, evidenciando a fração lábil deste elemento nas águas das lagoas.

Os amostradores otimizados com os filtros de UF (10 kDa) não apresentaram diferenças significativas, exibindo valores aproximados ou superiores aos filtros com porosidade de 0,45 µm. Esses resultados mostraram certas inconsistências visto as diferenças entre das membranas. Contudo, novas avaliações poderão ser realizadas futuramente para complementação dos dados, aplicando membranas com porosidades inferiores a 10 kDa a fim de investigar o comportamento do arsênio em frações menores para comparação e aprofundamento destes dados.

## REFERÊNCIAS

- AB'SABER, A. N. O Pantanal Mato-Grossense e a teoria dos refúgios. **Revista Brasileira de Geografia**, vol. 50, p. 9-57, 1988.
- ALMEIDA, F. F. M.; LIMA, M. A. 1959. **Planalto Centro-ocidental e Pantanal Mato-Grossense**. Rio de Janeiro: Conselho Nacional de Geografia, 1959.
- ASSINE, M. L. **Sedimentação na bacia do Pantanal Mato-Grossense, Centro-Oeste do Brasil**. 2003. 105 f. Tese (Livre docência - Depto. de Geologia Sedimentar). Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Instituto de Geociências e Ciências Exatas. Rio Claro (SP). 2003.
- ASSINE, M. L. Pantanal Mato-grossense: uma dádiva geológica. In: HASUI, Y. et al. (Eds.), **Geologia do Brasil**. São Paulo: Beca, 2012.
- ASSINE, M. L. Brazilian Pantanal: A Large Pristine Tropical Wetland. In: VIEIRA, B. C.; SALGADO, A. A. R.; SANTOS, L. J. C. (Eds.), **Landscapes and Landforms of Brazil** (World Geomorphological Landscapes). Springer Science+Business Media, 2015a.
- ASSINE, M. L.; MERINO, E. R.; PUPIM, F. N.; WARREN, L. V.; GUERREIRO, R. L.; MCGLUE, M. M. Geology and geomorphology of the Pantanal Basin. In: BERGIER, I.; ASSINE, M. L. (Eds.), **Dynamics of the Pantanal Wetland in South America**. Springer International, Cham, Switzerland, p. 23-50, 2015b.
- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). **Toxicological profile for arsenic**. U.S. Department of Health and Human Services. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, USA, 2007.
- BARRA, C. M.; SANTELLI, R. E.; ABRÃO, J. J.; DE LA GUARDIA, M. Especificação de arsênio – uma revisão. **Química Nova**, vol. 23, n. 1, p. 58-70, 2000.
- BARBIÉRO, L.; NETO, J. P. Q.; CIORNEI, G.; SAKAMOTO, A. Y.; CAPELLARI, B.; FERNANDES, H.; VALLES, V. Geochemistry of water and ground water in the Nhecolândia, Pantanal of Mato Grosso, Brazil: Variability and associated processes. **Wetlands**, vol. 22, n.3, p. 528-540, 2002.
- BARBIÉRO, L.; FURQUÍM, C.; VALLES, V.; FURIAN, S.; SAKAMOTO, A. Y.; FILHO, A. R.; FORT, M. Natural arsenic in groundwater and alkaline lakes at the upper Paraguay basin, Pantanal, Brazil. In: BHATTACHARYA, P. et al. (Eds.), **Arsenic in Soil and Groundwater Environment. Trace Metals and other Contaminants in the Environment**, vol. 9, p. 101-126, 2007.
- BAZZO, J. C.; FREITAS, D. A. F. de.; SILVA, M. L. N.; CARDOSO, E. L.; SANTOS, S. A. Aspectos geofísicos e ambientais do Pantanal da Nhecolândia. **Revista de Geografia** (UFPE), vol. 29, n. 1, 2012.

BENNETT, W. W. **Development of the Diffusive Gradients in Thin Films Technique for the Measurement of Inorganic Arsenic Speciation in Water and the Investigation of Arsenic Sediment Biogeochemistry**. 2011, 103 f. Thesis (Doctor of Philosophy), Griffith University, Australia, dec. 2011.

BENNETT, W. W.; TEASDALE, P. R.; PANTHER, J. G.; WELSH, D. T.; JOLLEY, D. F. Speciation of Dissolved Inorganic Arsenic by Diffusive Gradients in Thin Films: Selective Binding of As<sup>III</sup> by 3-Mercaptopropyl-Functionalized Silica Gel. **Analytical Chemistry**, vol. 83, p. 8293-8299, 2011.

BERGIER, I.; KRUSCHE, A.; GUÉRIN, F. Alkaline lake dynamics in the Nhecolândia landscape. In: BERGIER, I.; ASSINE, M. L. (Eds.), **Dynamics of the Pantanal Wetland in South America**. Springer International, Cham, Switzerland, p. 145-161, 2014.

BOTELHO, R. G. M.; CLEVÁRIO JÚNIOR, J. Recursos naturais e questões ambientais. In: DE FIGUEIREDO, A. H. (Org.), **Brasil: uma visão geográfica e ambiental no início do século XXI**. Rio de Janeiro: IBGE, 2016.

CHOSTAK, C. L.; DE CAMPOS, M. S.; DA SILVA, S. B.; ABATE, G.; GRASSI, M. T. Dispositivos DGT modificados com materiais alternativos para uso na especiação de elementos traço. **Química Nova**, vol. 38, nº 3, p. 356-363, 2015.

DE ALMEIDA, T. I. R.; SÍGOLO, J. B.; FERNANDES, E.; NETO, J. P. Q.; BARBIERO, L.; SAKAMOTO, A. Y. Proposta de classificação e gênese das lagoas da baixa Nhecolândia-MS com base em sensoriamento remoto e dados de campo. **Revista Brasileira de Geociências**, vol. 33, p. 83-90, 2003.

DE ALMEIDA, T. I. R.; CALIJURI, M. C.; FALCO, P. B.; CASALI, S. P.; KUPRIYANOVA, E.; FILHO, A. C. P.; SIGOLO, J. B.; BERTOLO, R. A. Biogeochemical processes and the diversity of Nhecolândia lakes, Brazil, **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, vol. 83, n. 2, p. 391-407, 2011.

DAVISON, W.; ZHANG, H. *In situ* speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels. **Nature**, vol. 367, p. 546-548, 1994.

DAVISON, W.; ZHANG, H. Progress in understanding the use of diffusive gradients in thin films (DGT) – back to basics. **Environmental Chemistry**, vol. 9, p. 1-13, 2012.

EISMANN, C. E. **Avaliação *in situ* da biogeodisponibilidade de metais em área de mineração usando as técnicas de peixes transplantados e DGT**. 2017. 103 f. Dissertação (Mestrado em Geociências e Meio Ambiente). Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”. Instituto de Biociências. Rio Claro (SP). 2017.

EMBRAPA (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária). **Sistema brasileiro de classificação de solos (SiBCS)**. 5. ed. Brasília: Embrapa, 2018.

FITZ, W. J.; WENZEL, W. W.; ZHANG, H.; NURMI, J.; ŠTIPEK, K.; FISCHEROVA, Z.; SCHWEIGER, P.; KÖLLENSPERGER, G.; MA, L. Q.; STINGEDER, G. Rhizosphere Characteristics of the Arsenic Hyperaccumulator *Pteris vittata* L. and Monitoring of Phytoremoval Efficiency. **Environmental Science & Technology**, vol. 37, p. 5008-5014, 2003.

FURQUIM, S. A. C.; GRAHAM, R. C.; BARBIERO, L.; QUEIROZ NETO, J. P. de.; VALLÈS, V. Mineralogy and genesis of smectites an alkaline-saline environment of Pantanal wetland, Brazil. **Clays and Clay Minerals**, vol. 56, n. 5, p. 579–595, 2008.

FURQUIM, S. A. C.; GRAHAM, R. C.; BARBIÉRO, L.; QUEIROZ NETO, J. P. de.; VIDAL-TORRADO, P. Soil mineral genesis and distribution in a saline lake landscape of the Pantanal Wetland, Brazil. **Geoderma**, vol. 154, p. 518-528, 2010.

GARMO, Ø. A.; RØYSET, O.; STEINNES, E.; FLATEN, T. P. Performance Study of Diffusive Gradients in Thin Films for 55 Elements. **Analytical Chemistry**, vol. 75, p. 3573-3580, 2003.

GARMO, Ø. A.; RAZI NAQVI, K.; RØYSET, O.; STEINNES, E. Estimation of diffusive boundary layer thickness in studies involving diffusive gradients in thin films (DGT). **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, vol. 386, p. 2233-2237, 2006.

GORNY, J.; DUMOULIN, D.; ALAIMO, V.; LESVEN, L.; NOIRIEL, C.; MADÉ, B.; BILLON, G. Passive sampler measurements of inorganic arsenic species in environmental Waters: A comparison between 3-mercapto-silica, ferrihydrite, Metsorb<sup>®</sup>, zinc ferrite, and zirconium dioxide binding gels. **Talanta**, vol. 198, p. 518-526, 2019.

HUSSAIN, M. M.; BIBI, I.; SHAHID, M.; SHAHEEN, S. M.; SHAKOOR, M. B.; BASHIR, S.; YOUNAS, F.; RINKLEBE, J.; NIAZI, N. K. Biogeochemical cycling, speciation and transformation pathways of arsenic in aquatic environments with the emphasis on algae. In: DUARTE, A. C.; REIS, V. (Eds.), *Arsenic Speciation in Algae*, vol. 85, **Comprehensive Analytical Chemistry**, p. 16-51, 2019.

IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística). **Biomass e sistema costeiro-marinho do Brasil**. Rio de Janeiro: IBGE, 2019.

INAP (International Network for Acid Prevention). **Diffusive Gradients in Thin-films (DGT): A Technique for Determining Bioavailable Metal Concentrations**. 2002.

IPCS (International Programme on Chemical Safety). **Arsenic and arsenic compounds**. World Health Organization. Environmental Health Criteria, 224, Geneva, Switzerland, 2001.

IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). **Compendium of Chemical Terminology: Gold Book**, version 2.3.2, 2012.

JAIN, C. K.; ALI, I. Arsenic: occurrence, toxicity and speciation techniques. **Water Research Pergamon Press**, vol. 34, p. 4304-4312, 2000.

MANABE, V. D.; SILVA, J. S. V. da. Distribuição de formações Pioneiras no Pantanal brasileiro. *In: Simpósio de Geotecnologias no Pantanal*, 3., 2010, Cáceres (MT). **Anais...** Cáceres: Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Mato Grosso, 2010. p. 304-313.

MANDAL, B. K.; SUZUKI, K. T. Arsenic round the world: a review. **Talanta**, vol. 58, p. 201-235, 2002.

MANAHAN, S. E. **Química ambiental**. Tradução de Félix Nonnenmacher. Revisão técnica de Wilson de Figueiredo Jardim. 9. ed. Porto Alegre: Bookman, 2013.

MARTINS, E. R. C. **Tipologias de lagoas salinas no Pantanal da Nhecolândia (MS)**. 2012. 210 f. Tese (Doutorado em Geografia Física). Universidade de São Paulo. Faculdade de Filosofia, Letras e Ciências Humanas. São Paulo (SP). 2012.

MERINO, E. R. **Evolução geomorfológica e mudanças paleo-hidrológicas na porção sul do Pantanal**: a planície interleques do rio Negro e leques fluviais coalescentes. 2017. 126 f. Tese (Doutorado em Geociências e Meio Ambiente). Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”. Instituto de Geociências e Ciências Exatas. Rio Claro (SP). 2017.

MITSCH, W. J.; GOSSELINK, J. G. **Wetlands**, 5ª ed. Nova Iorque (EUA): John Wiley and Sons, 2015, 747 p.

NRC (National Research Council). **Arsenic in Drinking Water**. National Academy Press, Washington, United States of America, 1999.

PANTHER, J. G.; STILLWELL, K. P.; POWELL, K. J.; DOWNARD, A. J. Development and application of the diffusive gradients in thin films technique for the measurement of total dissolved inorganic arsenic in Waters. **Analytica Chimica Acta**, vol. 622, p. 133-142, 2008.

PEDROBOM, J. H. **Especiação de urânio em águas tratada de drenagem ácida de mina usando a técnica de difusão em filmes finos por gradiente de concentração (DGT)**. 2016. 67 f. Dissertação (Mestrado em Geociências e Meio Ambiente). Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”. Instituto de Geociências e Ciências Exatas. Rio Claro (SP). 2016.

POR, F. D. The Pantanal of Mato Grosso (Brazil): World’s Largest Wetlands. *In: DUMONT, H. J.; WERGER, M. J. A. (Eds.), Monographiae Biologicae*, vol. 73, **Springer Science+Business Media**, p. 1-122, 1995.

REIS, V.; DUARTE, A. C. Occurrence, distribution, and significance of arsenic speciation. *In: DUARTE, A. C.; REIS, V. (Eds.), Arsenic Speciation in Algae*, vol. 85, **Comprehensive Analytical Chemistry**, p. 1-14, 2019.

REZENDE FILHO, A. T. **Variabilidade química das águas na Bacia do Alto Paraguai**: uma compartimentação do Pantanal Mato-grossense. 2011. 176 f. Tese (Doutorado em Geografia Física). Universidade de São Paulo. Faculdade de Filosofia, Letras e Ciências Humanas. São Paulo (SP). 2011.

REZENDE FILHO, A. T.; FURIAN, S.; VICTORIA, R. L.; MASCRÉ, C.; VALLES, V.; BARBIERO, L. Hydrochemical variability at the Upper Paraguay Basin and Pantanal wetland. **Hidrology and Earth System Sciences Discussions**, vol. 16, p. 2723-2737, 2012.

RICHTER, L.; HERNÁNDEZ, A. H.; PESSÔA, G. S.; ARRUDA, M. A. Z.; FILHO, A. T. R.; ALMEIDA, R. B.; MENEZES, H. A.; VALLES, V.; BARBIÉRO, L.; FOSTIER, A. H. Dissolved arsenic in the upper Paraguay River basin and Pantanal wetlands. **Science of the Total Environment**, vol. 687, p. 917-928, 2019.

SAKUMA, A. M.; DE CAPITANI, E. M.; TIGLEA, P. Arsênio. In: AZEVEDO, F. A.; CHASIN, A. A. M. (Eds.), **Metais: Gerenciamento da toxicidade**. São Paulo: Atheneu, 2003, 203 p.

SHARMA, V. K.; SOHN, M. Aquatic arsenic: Toxicity, speciations, transformations, and remediation. **Environmental International**, vol. 35, p. 743-759, 2009.

SILVA, J. S. V. da.; ABDON, M. M. Delimitação do Pantanal brasileiro e suas sub-regiões. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, vol. 33, Número Especial, p. 1703-1711, 1998.

SMEDLEY, P. L.; KINNIBURGH, D. G. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. **Applied Geochemistry**, vol. 17, p. 517-568, 2002.

SOUZA, C. A.; LANI, J. L.; SOUSA, J. B. Origem e evolução do Pantanal Mato-Grossense. In: Simpósio Nacional de Geomorfologia e Regional Conference on Geomorphology, 6., 2006, Goiânia (GO). **Anais...** Goiânia: Universidade Federal de Goiás, 2006. p. 1-11.

SUN, Q.; CHEN, J.; ZHANG, H.; DING, S.; LI, Z.; WILLIAMS, P. N. CHENG, H.; HAN, C.; WU, L.; ZHANG, C. Improved Diffusive Gradients in Thin Films (DGT) Measurement of Total Dissolved Inorganic Arsenic in Waters and Soils Using a Hydrous Zirconium Oxide Binding Layer. **Analytical Chemistry**, vol. 86, p. 3060-3067, 2014.

SKOOG, D. A. et al. **Fundamentos de Química Analítica**. Tradução de Marco Grassi. 8. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2005.

THERMO FISHER SCIENTIFIC INC. **iCAP Q ICP-MS Operating Manual**. Bremen, Germany, 2017. 210 p.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – EPA. **Arsenic occurrence in public drinking water supplies**. Washington: US, EPA. Office of Ground Water and Drinking Water, 2000.

VOGEL, A. I. **Análise química quantitativa**. Tradução de Júlio Carlos Afonso, Paula Fernandes de Aguiar, Ricardo Bicca de Alencastro. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

WALLNER-KERSANACH, M.; DE ANDRADE, C. F. F.; ZHANG, H.; MILANI, M.R.; NIENCHESKI, F. H. *In situ* Measurement of Trace Metals in Estuarine Waters of Patos Lagoon using Diffusive Gradients in Thin Films (DGT). **Journal of the Brazilian Chemical Society**, vol. 20, n. 2, p. 333-340, 2009.

WARNKEN, K. W.; ZHANG, H.; DAVISON, W. Accuracy of the Diffusive Gradients in Thin-Films Technique: Diffusive Boundary Layer and Effective Sampling Area Considerations. **Analytical Chemistry**, vol. 78, p. 3780-3787, 2006.

WARNKEN, K. W.; ZHANG, H.; DAVISON, W. In situ monitoring and dynamic speciation measurements in solution using DGT. **Comprehensive Analytical Chemistry**, vol. 48, p. 251-278, 2007.

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**, vol. 67, p. 3391-4000, 1995.

ZHANG, H.; DAVISON, W. Diffusional characteristics of hydrogels used in DGT and DET techniques. **Analytica Chimica Acta**, vol. 398, p. 329-340, 1999.

## BIBLIOGRAFIA CONSULTADA

ASSINE, M. L. A bacia sedimentar do Pantanal Mato-Grossense. In: MANTESSO NETO, V.; BARTORELLI, A.; CARNEIRO, C.; BRITO NEVES, B. (Eds.), **Geologia do Continente Sul-Americano: evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida**. São Paulo: Beca, 1, 61-74, 2004.

ASSINE, M. L.; SOARES, P. C. Quaternary of the Pantanal, west-central Brazil. **Quaternary International**, vol. 114, p. 23-34, 2004.

AZEVEDO, F.A.; CHASIN, A. A. M. **Metais: Gerenciamento da toxicidade**. São Paulo: Atheneu, 2003, 203 p.

DAVISON, W.; ZHANG, H.; WARNKEN, K. W. Theory and applications of DGT measurements in soils and sediments. **Comprehensive Analytical Chemistry**, vol. 48, p. 353-378, 2007.

DE FIGUEIREDO, A. H (Org.). **Brasil: uma visão geográfica e ambiental no início do século XXI**. Rio de Janeiro: IBGE, 2016.

FERGUSON, J. F.; GAVIS, J. A review of the Arsenic cycle in natural waters. **Water Research Pergamon Press**, vol. 6, p. 1259-1274, 1972.

FERNANDES, F. A.; FERNANDES, A. H. B. M.; SOARES, M. T. S.; PELLEGRIN, L. A.; LIMA, I. B. T. de. **Atualização do mapa de solos da planície pantaneira para o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. Corumbá: Embrapa Pantanal, 2007. 6 p. (Embrapa Pantanal. Comunicado Técnico, 61).

GIMPEL, J.; ZHANG, H.; HUTCHINSON, W.; DAVISON, W. Effect of solution composition, flow and deployment time on the measurement of trace metals by the diffusive gradient in thin films technique. **Analytica Chimica Acta**, vol. 448, p. 93-103, 2001.

GUERREIRO, R. L. **Mudanças paleoambientais no Holoceno em lagoas salinas do Pantanal da Nhecolândia**. 2016. 151 f. Tese (Doutorado em Geociências e Meio Ambiente). Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”. Instituto de Geociências e Ciências Exatas. Rio Claro (SP). 2016.

GUERREIRO, R. L.; MCGLUE, M. M.; STONE, J. R.; BERGIER, I. PAROLIN, M.; CAMINHA, S. A. F. S.; WARREN, L. V.; ASSINE, M. L. Paleoecology explains Holocene chemical changes in lakes of the Nhecolândia (Pantanal – Brazil). **Hydrobiologia**, vol. 815, p. 1-19, 2018a.

GUERREIRO, R. L.; BERGIER, I.; MCGLUE, M. M.; WARREN, L. V.; DE ABREU, U. G. P.; ABRAHÃO, J.; ASSINE, M. L. The soda lakes of Nhecolândia: A conservation opportunity for the Pantanal wetlands. **Perspectives in Ecology and Conservation**, 2018b.

HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. Tradução de Carlos Alberto da Silva Riehl, Alcides Wagner Serpa Guarino. 5ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2005, 876 p.

HOWARD, A. G.; VOLKAN, M.; ATAMAN, Y. Selective Pre-concentration of Arsenite on Mercapto-modified Silica Gel. **Analyst**, vol. 112, p. 159-162, 1987.

JUNIOR, J. C. O.; ANDRADE, G. R. P.; BARBIERO, L.; FURQUIM, S. A. C.; VIDAL-TORRADO, P. Flooding effect on mineralogical and geochemical changes in alkaline-sodic soil system of northern Pantanal wetlands, Brazil. **European Journal of Soil Science**, p. 1-15, 2019.

JUNK, W. J.; CUNHA, C. N.; WANTZEN, K. M.; PETERMANN, P.; STRÜSSMANN, C.; MARQUES, M. I.; ADIS, J. Biodiversity and its conservation in the Pantanal of Mato Grosso, Brazil. **Aquatic Sciences**, vol. 68, p. 278-309, 2006.

LAERA, A.; BUZIER, R.; GUIBAUD, G.; ESPOSITO, G.; VAN HULLEBUSCH, E. D. Assessment of the DGT technique in digestate to fraction twelve trace elements. **Talanta**, vol. 192, p. 204-211, 2019.

LEPAGE, B. A. Wetlands: Integrating Multidisciplinary Concepts. **Springer Science+Business Media**, 2011, 259 p.

MATSCHULLAT, J. Arsenic in the geosphere – a review. **The Science of the Total Environment**, vol. 249, p. 297-312, 2000.

MCGLUE, M. M.; GUERREIRO, R. L.; BERGIER, I.; SILVA, A. PUPIM, F. N.; OBERC, V.; ASSINE, M. L. Holocene stratigraphic evolution of saline lakes in Nhecolândia, southern Pantanal wetlands (Brazil). **Quaternary Research**, p. 1-19, 2017.



PIGNA, M.; CAPORALE, A. G.; CAVALCA, L.; SOMMELLA, A.; VIOLANTE, A. Arsenic in the Soil Environment: Mobility and Phytoavailability. **Environmental Engineering Science**, vol. 32, n. 7, 2015.

ROLISOLA, A. M. C. M. **Análise de especiação redox de arsênio in situ usando a técnica de difusão em filmes finos por gradiente de concentração**. 2013. 97 f. Dissertação (Mestrado em Geociências e Meio Ambiente). Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Instituto de Geociências e Ciências Exatas. Rio Claro (SP). 2013.

ROLISOLA, A. M. C. M.; SUAREZ, C. A.; MENEGARIO, A. A.; GASTMANS, D.; KIANG, C. H.; COLAÇO, C. D. Speciation analysis of inorganic arsenic in river water by Amberlite IRA 910 resin immobilized in a polyacrylamide gel as a selective binding agent for As(V) in diffusive gradient thin film technique, **Analyst**, vol. 139, p. 4373-4380, 2014.

TAMAKI, S.; FRANKENBERGER-JUNIOR, W. T. Environmental Biochemistry of Arsenic. In: WARE, G. W. (Ed.), **Reviews of Environmental Contamination and Toxicology**. Springer-Verlag, New York, vol. 124, p. 79-104, 1992.

WORLD WIDE FUND FOR NATURE (WWF); SOS PANTANAL. **Monitoramento das alterações da cobertura vegetal e uso do solo na Bacia do Alto Paraguai - Porção Brasileira- período de análise: 2012 a 2014**. Brasília (DF): Instituto SOS Pantanal, WWF, Brasil.

ZHANG, H.; DAVISON, W. Direct in situ measurements of labile inorganic and organically bound metal species in synthetic solutions and natural waters using diffusive gradients in thin films. **Analytical Chemistry**, vol. 72, p. 4447-4457, 2000.

ZHANG, H.; DAVISON, W. Use of diffusive gradients in thin-films for studies of chemical speciation and bioavailability. **Environmental Chemistry**, vol. 12, p. 85-101, 2015.

## APÊNDICES

### APÊNDICE A – Parâmetros físico-químicos avaliados na lagoa SR-04 (verde)

<b>SR-04</b>	<b>Centro</b>	<b>Borda</b>
Profundidade da Lagoa	66 cm	34 cm
Profundidade de imersão	20 cm da superfície	15 cm da superfície
pH	9,9	9,9
Condutividade elétrica	4,510 $\mu\text{S/cm}$	4,700 $\mu\text{S/cm}$
Temperatura	28 °C	31,2 °C

### APÊNDICE B – Parâmetros físico-químicos avaliados na lagoa SR-06 (preta)

<b>SR-06</b>	<b>Centro</b>	<b>Borda</b>
Profundidade da Lagoa	41 cm	21 cm
Profundidade de imersão	20 cm da superfície	10 cm da superfície
pH	9,1	9,1
Condutividade elétrica	2,461 $\mu\text{S/cm}$	2,330 $\mu\text{S/cm}$
Temperatura	35,1 °C	32,6 °C

### APÊNDICE C – Parâmetros físico-químicos avaliados na lagoa SR-07 (cristalina)

<b>SR-07</b>	<b>Centro</b>	<b>Borda</b>
Profundidade da Lagoa	75 cm	45 cm
Profundidade de imersão	20 cm da superfície	20 cm da superfície
pH	8,6	8,7
Condutividade elétrica	2,000 $\mu\text{S/cm}$	1,010 $\mu\text{S/cm}$
Temperatura	30 °C	24,2 °C

**APÊNDICE D – Relação entre as massas de As<sup>V</sup> e o tempo no método da câmara de difusão, utilizando filtro de nitrato de celulose (NC) na presença de 0,03 mol L<sup>-1</sup> NaCl.**

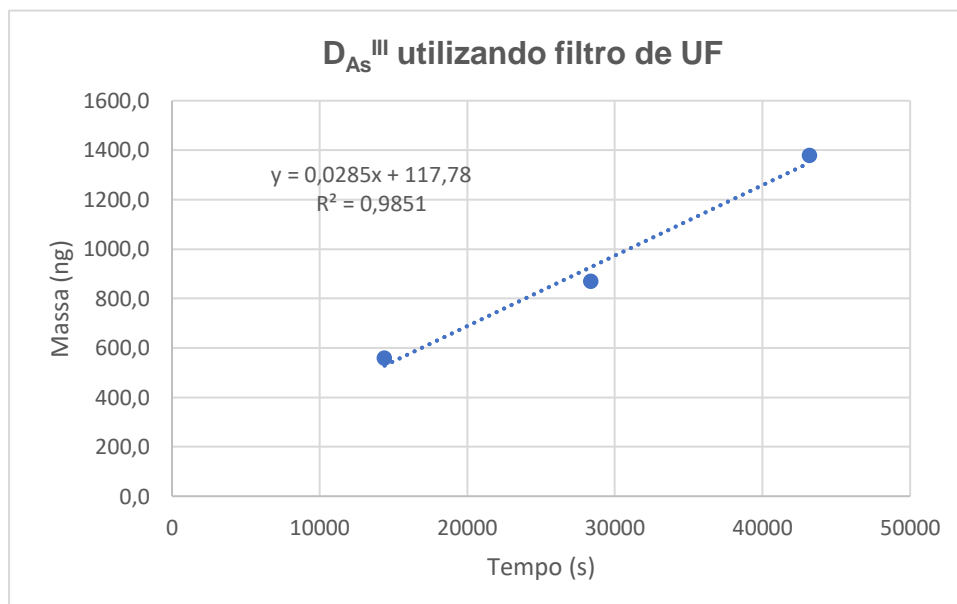
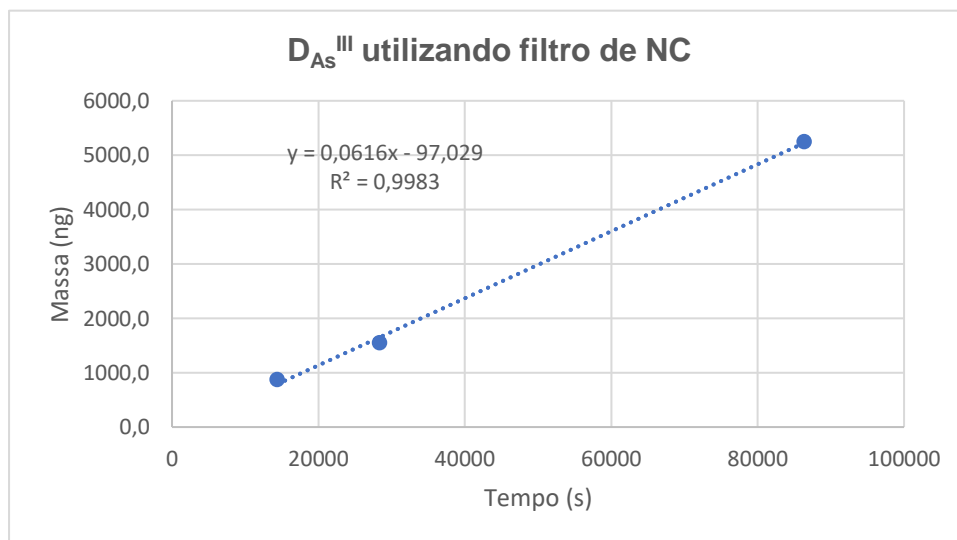
<b>Tempo (s)</b>	<b>Massa de As<sup>V</sup> (ng)</b>
0	65,7
1200	113,4
2400	140,2
3600	163,3
4800	188,6
6000	213,4
7200	244,0
8400	269,0
9600	299,9
10800	338,2
12000	336,4
13200	342,3
14400	404,0
15600	357,6
16800	449,0
18000	451,7
19200	482,9
20400	500,2
21600	525,1

**APÊNDICE E – Relação entre as massas de As<sup>V</sup> e o tempo no método da câmara de difusão, utilizando filtro de ultrafiltração (UF) na presença de 0,03 mol L<sup>-1</sup> NaCl.**

<b>Tempo (s)</b>	<b>Massa de As<sup>V</sup> (ng)</b>
0	35,4
1200	50,0
2400	58,4
3600	72,0
4800	84,3
6000	82,3
7200	119,2
8400	130,8
9600	154,9
10800	165,0
12000	185,9
13200	186,6
14400	203,9
15600	215,0
16800	239,9
18000	246,7
19200	259,1
20400	279,1
21600	279,8

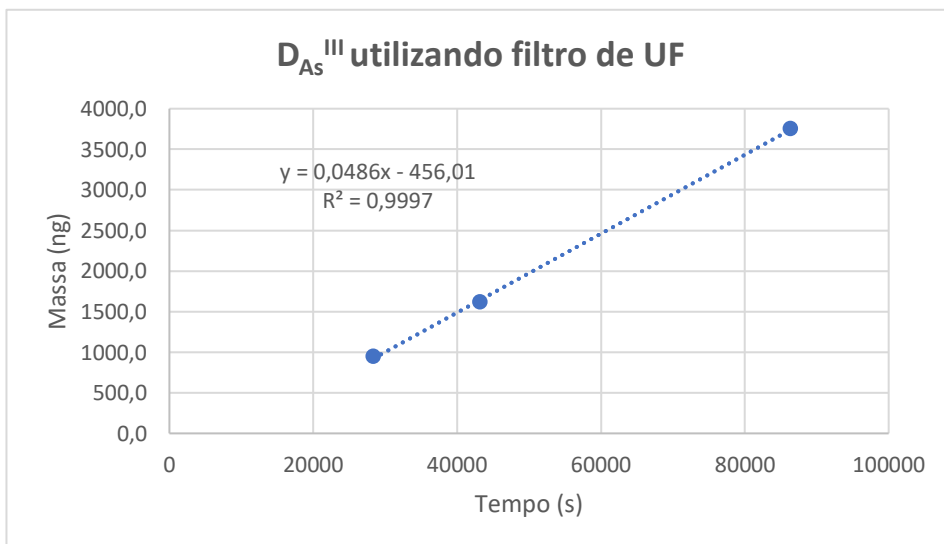
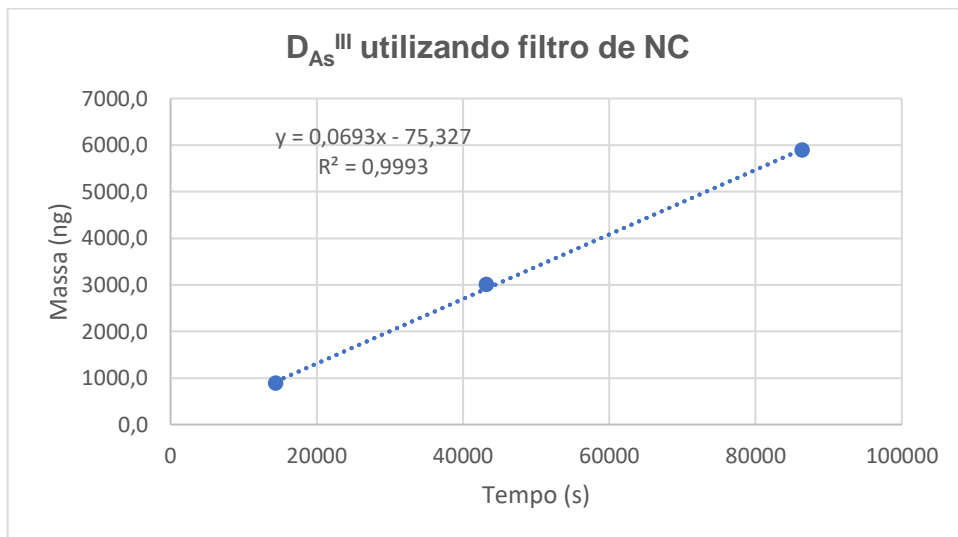
**APÊNDICE F – Relação massa e tempo para obtenção do  $D_{As}^{III}$  nas condições da Lagoa SR-04, utilizando dispositivos otimizados com resinas de mercapto-sílica e filtros de diferentes porosidades (NC e UF)**

MERCAPTO-SÍLICA	Massa (ng)	Tempo (s)
NC - 04 H	875,1	14400
NC - 08 H	1547,7	28400
NC - 24 H	5247,4	86400
UF - 04 H	558,3	14400
UF - 08 H	869,5	28400
UF - 12 H	1378,0	43200



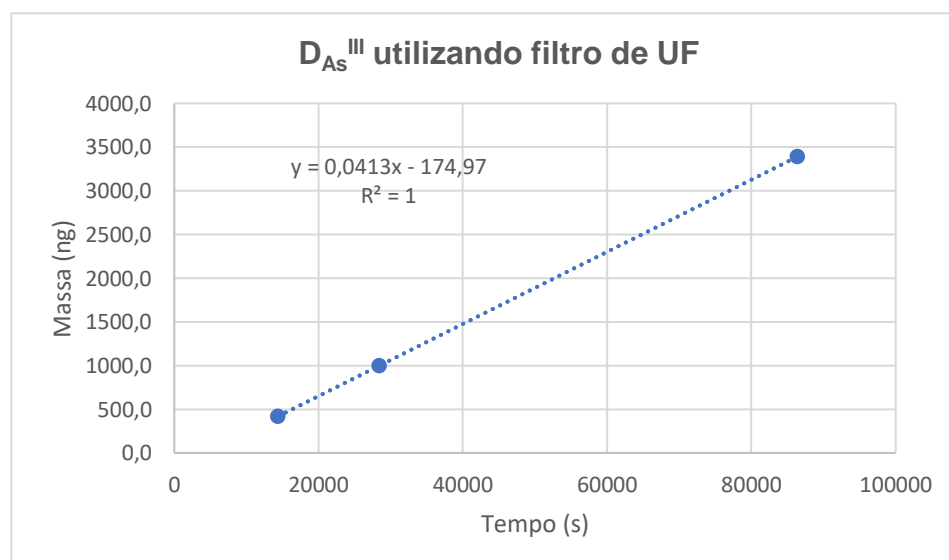
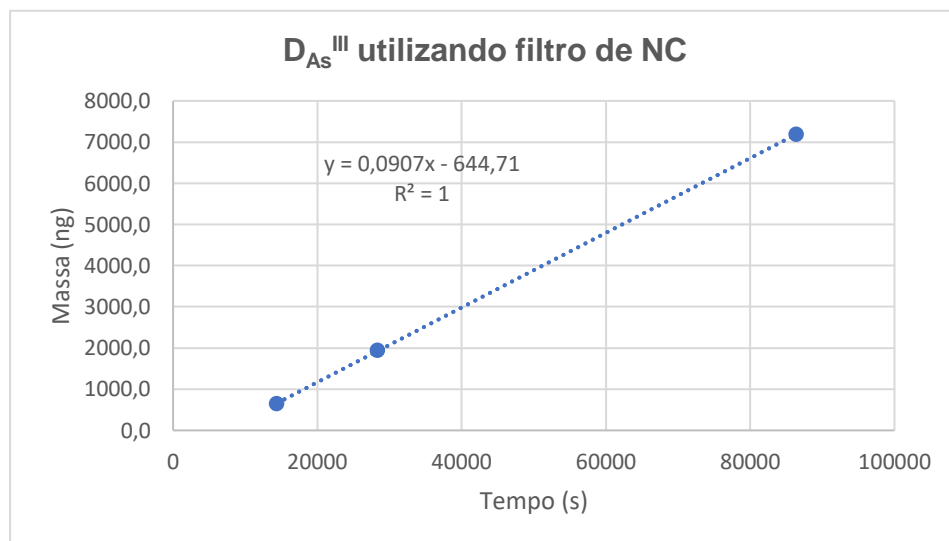
**APÊNDICE G – Relação massa e tempo para obtenção do  $D_{As^{III}}$  nas condições da Lagoa SR-06, utilizando dispositivos otimizados com resinas de mercapto-sílica e filtros de diferentes porosidades (NC e UF)**

MERCAPTO-SÍLICA	Massa (ng)	Tempo (s)
NC - 04 H	876,7	14400
NC - 12 H	2994,4	43200
NC - 24 H	5880,9	86400
UF - 08 H	943,3	28400
UF - 12 H	1617,6	43200
UF - 24 H	3749,2	86400



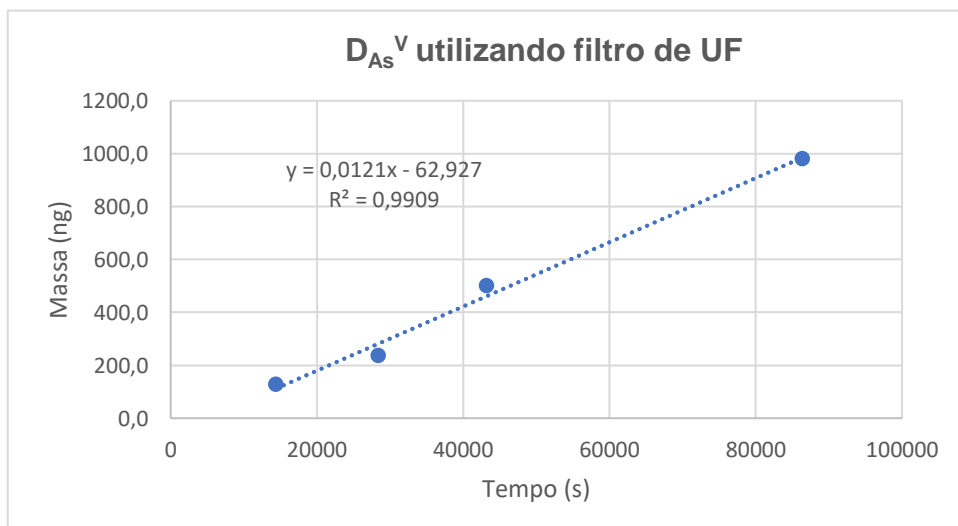
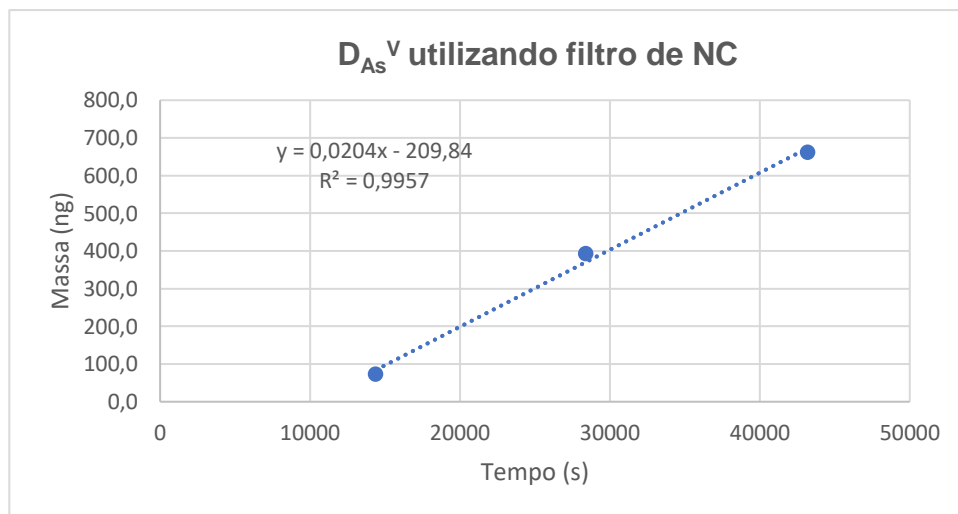
**APÊNDICE H – Relação massa e tempo para obtenção do  $D_{As}^{III}$  nas condições da Lagoa SR-07, utilizando dispositivos otimizados com resinas de mercapto-sílica e filtros de diferentes porosidades (NC e UF)**

MERCAPTO-SÍLICA	Massa (ng)	Tempo (s)
NC - 04 H	646,8	14400
NC - 08 H	1948,4	28400
NC - 24 H	7186,5	86400
UF - 04 H	420,1	14400
UF - 08 H	996,2	28400
UF - 24 H	3391,1	86400



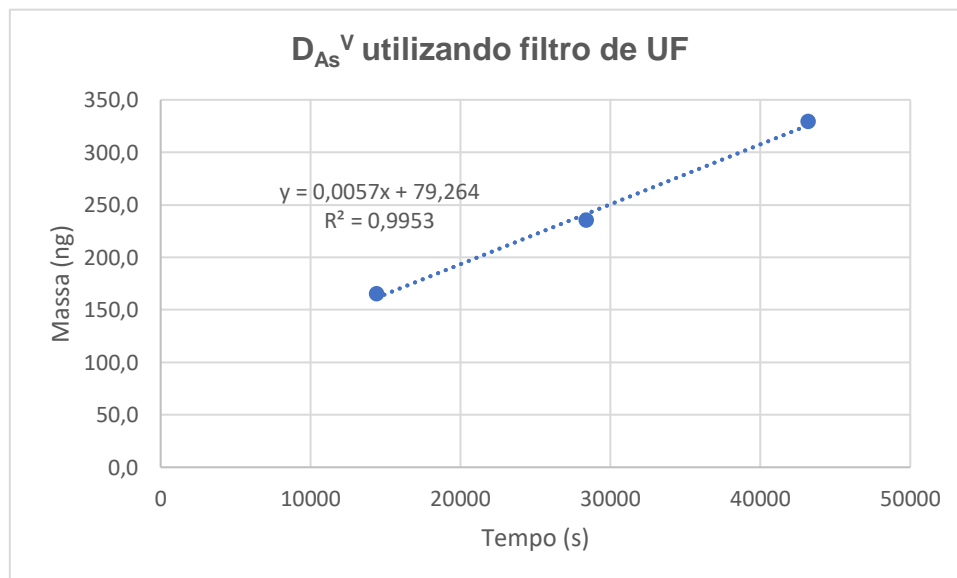
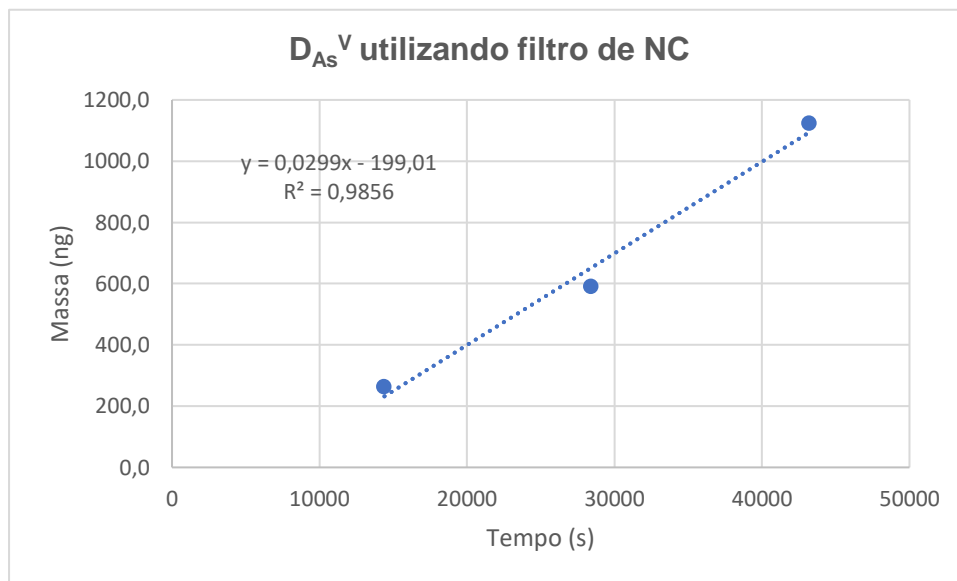
**APÊNDICE I – Relação massa e tempo para obtenção do  $D_{As}^V$  nas condições da Lagoa SR-04, utilizando dispositivos otimizados com resinas de  $ZrO_2$  e filtros de diferentes porosidades (NC e UF)**

ZIRCÔNIO	Massa (ng)	Tempo (s)
NC - 04 H	72,9	14400
NC - 08 H	392,9	28400
NC - 12 H	662,0	43200
UF - 04 H	126,2	14400
UF - 08 H	234,8	28400
UF - 12 H	500,1	43200
UF - 24 H	978,9	86400



**APÊNDICE J – Relação massa e tempo para obtenção do  $D_{As}^V$  nas condições da Lagoa SR-06, utilizando dispositivos otimizados com resinas de  $ZrO_2$  e filtros de diferentes porosidades (NC e UF)**

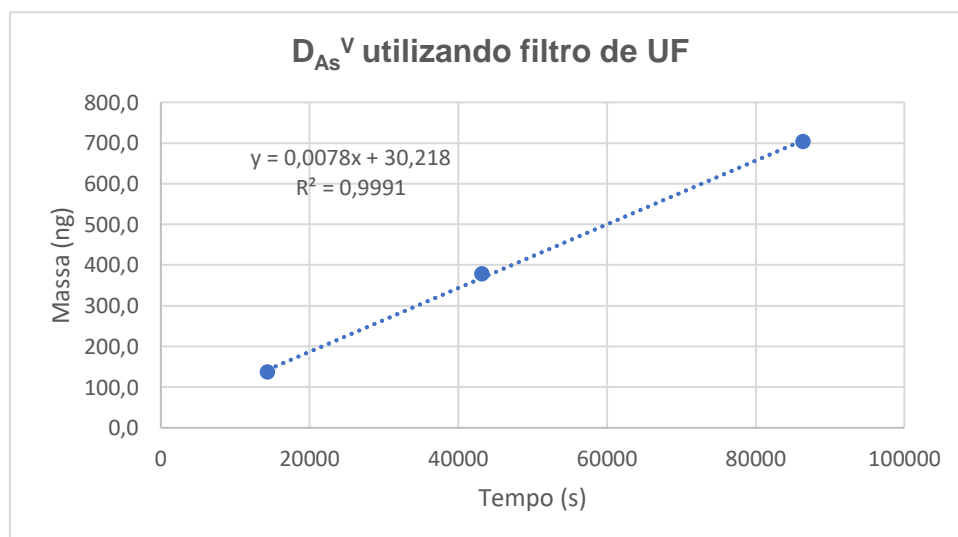
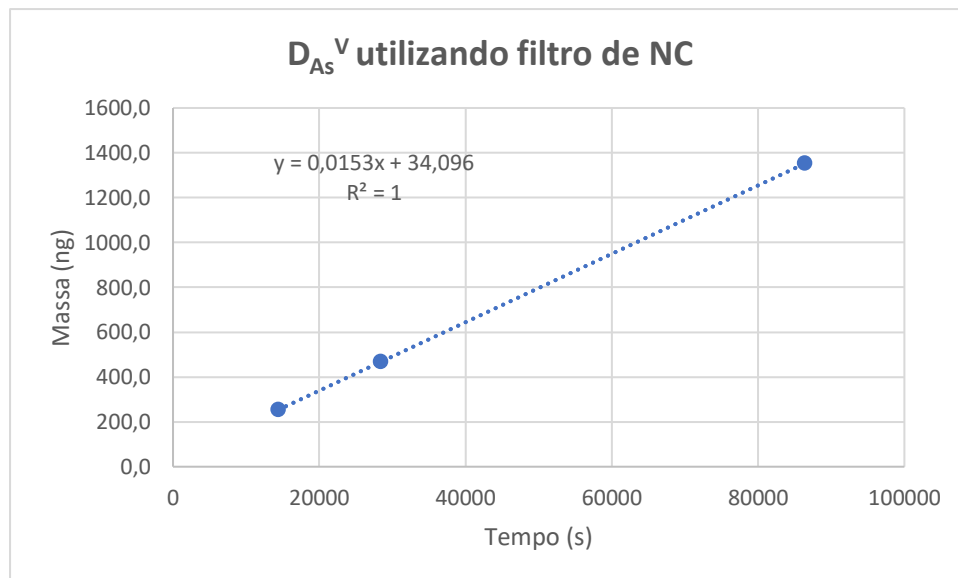
ZIRCÔNIO	Massa (ng)	Tempo (s)
NC - 04 H	262,9	14400
NC - 08 H	590,7	28400
NC - 12 H	1123,1	43200
UF - 04 H	164,8	14400
UF - 08 H	234,8	28400
UF - 12 H	329,0	43200





**APÊNDICE K – Relação massa e tempo para obtenção do  $D_{As}^V$  nas condições da Lagoa SR-07, utilizando dispositivos otimizados com resinas de  $ZrO_2$  e filtros de diferentes porosidades (NC e UF)**

ZIRCÔNIO	Massa (ng)	Tempo (s)
NC - 04 H	253,3	14400
NC - 08 H	468,0	28400
NC - 24 H	1352,1	86400
UF - 04 H	137,1	14400
UF - 12 H	378,3	43200
UF - 24 H	702,9	86400



**APÊNDICE L – Concentrações de arsênio inorgânico ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) na Lagoa SR-04 (verde)**

<b>LAGOA SR 04 - CONCENTRAÇÕES DE As (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>	<b>BORDA</b>	<b>CENTRO</b>
TOTAL	337 $\pm$ 1,6	330,5 $\pm$ 15,5
DISSOLVIDO	305 $\pm$ 1,3	325 $\pm$ 1,9
ULTRAFILTRADO	25 $\pm$ 0,1	29,5 $\pm$ 0,2
DGT MERCAPTO-SÍLICA (NC) - As <sup>III</sup>	8,8 $\pm$ 1,9	169,2 $\pm$ 1,9
DGT MERCAPTO-SÍLICA (UF) As <sup>III</sup>	21,7 $\pm$ 0,5	177,7 $\pm$ 14,9
DGT ZIRCÔNIO (NC) - As <sub>Total</sub>	55,7 $\pm$ 0,2	178,4 $\pm$ 2,9
DGT ZIRCÔNIO (UF) - As <sub>Total</sub>	151,5 $\pm$ 15,4	211,4 $\pm$ 47,5

**APÊNDICE M - Concentrações de arsênio inorgânico ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) na Lagoa SR-06 (preta)**

<b>LAGOA SR 06 - CONCENTRAÇÕES DE As (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>	<b>BORDA</b>	<b>CENTRO</b>
TOTAL	156 $\pm$ 1,4	150,5 $\pm$ 0,6
DISSOLVIDO	158 $\pm$ 0,5	145,5 $\pm$ 1,4
ULTRAFILTRADO	42 $\pm$ 0,3	45 $\pm$ 0,2
DGT MERCAPTO-SÍLICA (NC) - As <sup>III</sup>	2,4 $\pm$ 1,5	2,3 $\pm$ 0,5
DGT MERCAPTO-SÍLICA (UF) - As <sup>III</sup>	3,9 $\pm$ 2,6	3,7 $\pm$ 0,6
DGT ZIRCÔNIO (NC) - As <sub>Total</sub>	27,3 $\pm$ 0,5	39,6 $\pm$ 1,1
DGT ZIRCÔNIO (UF) - As <sub>Total</sub>	143,6 $\pm$ 13,2	180,2 $\pm$ 27,7

**APÊNDICE N - Concentrações de arsênio inorgânico ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) na Lagoa SR-07 (cristalina)**

<b>LAGOA SR 07 - CONCENTRAÇÕES DE As (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>	<b>BORDA</b>	<b>CENTRO</b>
TOTAL	37 $\pm$ 0,1	35,5 $\pm$ 0,4
DISSOLVIDO	36 $\pm$ 0,2	37 $\pm$ 0,2
ULTRAFILTRADO	11 $\pm$ 0,1	13 $\pm$ 0,2
DGT MERCAPTO-SÍLICA (NC) - As <sup>III</sup>	3,8 $\pm$ 0,6	3,1 $\pm$ 0,5
DGT MERCAPTO-SÍLICA (UF) - As <sup>III</sup>	7,4 $\pm$ 1,4	7,3 $\pm$ 1,3
DGT ZIRCÔNIO (NC) - As <sub>Total</sub>	65,03 $\pm$ 4,8	75,7 $\pm$ 2,2
DGT ZIRCÔNIO (UF) - As <sub>Total</sub>	90,5 $\pm$ 8,9	118,01 $\pm$ 0,9