

## 7

### Arsênio

#### 7.1

##### A Química do Arsênio

O arsênio é um elemento onipresente na natureza. Considerado o vigésimo elemento mais abundante na crosta terrestre, o décimo quarto na água do mar e, décimo segundo em quantidade presente, no nosso organismo. (Emsley, 1991 e Woolson, 1995).

As atividades vulcânicas e a erosão dos solos são consideradas as principais fontes naturais de arsênio. Segundo Huerga (2005), as fontes antropogênicas, procedentes de algumas aplicações industriais, da manufatura de certos vidros, de materiais semicondutores e fotocondutores (Howard e Hunt, 1993, Stockwell *et al*, 1994 e Stummeyer *et al*, 1996), da indústria metalúrgica, dos combustíveis fósseis, dos conservantes, e dos pesticidas, herbicidas, inseticidas e desfolhantes (Burguera e Burguera, 1993) contendo arsênio, são consideradas os maiores responsáveis por danos ambientais, à contaminação do ar, água e solo.

Os altos níveis de toxicidade de compostos de arsênio são muito bem conhecidos, os compostos de arsênio são facilmente absorvidos, tanto oralmente quanto por inalação, sendo a extensão da absorção dependente da solubilidade do composto. As diferenças em sua toxicidade, em função do metabolismo humano, e seu comportamento no meio ambiente requerem a determinação destas espécies individualmente. Uma longa exposição a compostos inorgânicos de arsênio, através da água que se bebe, pode conduzir a várias doenças, tais como: conjuntivite, hiperqueratose, hiperpigmentação, doenças cardiovasculares, distúrbios no sistema nervoso central e vascular periférico, câncer de pele e gangrena nos membros (Barra *et al*, 2000).

O efeito tóxico das espécies de arsênio depende, principalmente, de sua forma química. Arsênio em águas naturais pode ocorrer como As(III) - arsenito, As(V) - arsenato, íon monometilarsênico – MMA e íon dimetilarsínico - DMA. Águas subterrâneas contêm arsênio como arsenito e arsenato. Em águas de

mar, lagoas, lagos, e onde houver possibilidade de biometilação, arsenito e arsenato ocorrem junto com MMA e DMA (Anderson *et al*, 1986).

As(III) e As(V) são as espécies mais tóxicas, enquanto arsenobetaína e arsenocolina são relativamente não tóxicas. A LD<sub>50</sub> (a dose letal para 50% de uma população) para As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em ratos é de 20 mg.kg<sup>-1</sup>, de 14 mg.kg<sup>-1</sup> para Ca<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, de 20 mg.kg<sup>-1</sup> para MMA (ácido monometilarsônico), entre 700-800 mg.kg<sup>-1</sup> para DMA (ácido dimetilarsínico), entre 700-2600 mg.kg<sup>-1</sup>, enquanto que para arsenobetaína e para arsenocolina não foi observado sinal de toxicidade em camundongos após dose oral de 10 g.kg<sup>-1</sup> (Le e Ma,1997 e Petropulu *et al*,1997).

A ordem decrescente de toxicidade dos compostos de arsênio, segundo Anderson *et al* (1986) e Burguera e Burguera (1991), é a seguinte: arsina > arsenito > arsenato > ácidos alquil-arsênicos > compostos de arsênio > arsênio elementar. O arsênio trivalente, arsenito, é 60 vezes mais tóxico do que a forma oxidada pentavalente, arsenato. Os compostos inorgânicos são 100 vezes mais tóxicos do que as formas parcialmente metiladas, como o MMA e o DMA, segundo Chatterjee e colaboradores (1995).

A flora e fauna marinha contêm um número de compostos de arsênio em que este elemento parece ser trocado por nitrogênio ou fósforo nas vias metabólicas. Tais compostos incluem, além da arsenobetaína, arsenocolina e arseno-açúcares de origem algal (Van Loon e Barefoot,1992 e Howard e Hunt, 1993).

Organismos marinhos acumulam quantidades substanciais de arsênio de modo mais eficiente que os organismos terrestres. Informações sobre espécies de arsênio são tão importantes para avaliar as implicações toxicológicas quanto para elucidar o ciclo biogeoquímico deste elemento no ambiente marinho. Algas marinhas absorvem arsenatos, que é a forma predominante de arsênio na água do mar, e o transformam em diferentes ribosídeos contendo arsênio.

O arsenato é absorvido devido à sua similaridade com o fosfato, que é essencial, e existem indícios de que os organismos marinhos adquirem arsênio através da cadeia alimentar e transformam o arsênio inorgânico em arsenobetaína, via MMA e DMA, através da biometilação (Petropulu *et al*, 1997).

A química ambiental do arsênio é complexa, em virtude das grandes diferenças entre as propriedades dos seus compostos de origem natural e antropogênica. O aspecto bioquímico mais observado no meio ambiente é a metilação. Mesmo que compostos metilados de arsênio não sejam usados na agricultura, o arsênio inorgânico pode ser convertido em formas metiladas no

meio ambiente, que são liberadas no meio aquoso, tornando-se disponíveis para aumentar os níveis de arsênio na cadeia alimentar.

Um número considerável de revisões bibliográficas pode ser encontrado no período dos últimos dez anos que congregam informações sobre o arsênio, agrupados sob diferentes tópicos, conforme apresentado na Tabela 4 a seguir.

Tabela 4: Revisões bibliográficas publicadas sobre arsênio

<b>Abrangência</b>	<b>Referência</b>
Metodologias Analíticas – amostras ambientais	Melamed (2005)
Potenciometria Pulsada	Muñoz e Palmero (2005)
Carvão	Yudovich e Ketris (2005)
Metodologias Analíticas – água	Hung <i>et al</i> (2004)
HPLC-ICPMS	B'Hymer e Caruso (2004)
Meio Ambiente	Mandal <i>et al</i> (2002)
Origem, comportamento e distribuição - água	Smedley e Kinniburgh (2001)
HPLC-ICPMS	Guerin <i>et al</i> (1999)
Metodologias Analíticas – amostras ambientais	Burguera e Burguera (1997)

## 7.2

### A Especificação do Arsênio

Para a avaliação do impacto ambiental, o conhecimento do conteúdo total de arsênio, fornece pouca informação, uma vez que as diferentes espécies de As conferem diferentes graus de toxicidade, nos diversos ambientes. Nos ambientes aquáticos o As pode existir solúvel, adsorvido a partículas sólidas, complexado a colóides e/ou ácidos húmicos, entre outros, a coexistência de várias espécies nas interfaces água/sedimento, água/ar, sedimento/ar é bastante possível (Zobrist *et al*, 2000).

Tanto a reação de redução, quanto a metilação do As, podem ocorrer mediante processos químicos ou microbiológicos. A biota pode absorver o arsenato, reduzindo-o a arsenito e metilando-o a espécies menos tóxicas como os ácidos monometilarsônico - MMA(V) e o dimetilarsínico – DMA(V) que são finalmente excretados.

Vergara *et al* (2001), Gomez-Ariza *et al* (1998) e Manning *et al* (1997) relataram a existência de As em sedimento e solo, como As(III) e As(V), sob as formas majoritárias, o DMA(V) e o MMA(V) não foram detectados ou encontrados com valores abaixo de 5%.

Recentemente, a presença de MMA(III) e de DMA(III) foram detectadas na urina de pessoas que consumiam água com teores elevados de As (Aposhian *et al*, 2000).

Quase duas dúzias de espécies de arsênio podem ser encontradas atualmente nos sistemas ambientais e biológicos. Alguns compostos de arsênio encontrados no meio ambiente são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Espécies de arsênio comumente encontradas no meio ambiente adaptada de Gong e colaboradores (2002).

Composto	Abreviatura	Fórmula Química
Arsenito	As (III)	As(OH) <sub>3</sub>
Arsenato	As (V)	AsO(OH) <sub>3</sub>
Ácido monometilarsênico	MMA (V)	CH <sub>3</sub> AsO(OH) <sub>2</sub>
Ácido monometilarsenoso	MMA (III)	CH <sub>3</sub> As(OH) <sub>2</sub>
Ácido dimetilarsênico	DMA (V)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> AsO(OH)
Ácido dimetilarsenoso	DMA (III)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> AsOH
Arsenobetaina	AsB	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> As <sup>+</sup> CH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup>
Arsenocolina	AsC	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> As <sup>+</sup> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH
Trimetilarsina	TMA (III)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> As
Arsina	AsH <sub>3</sub> , MeAsH <sub>2</sub> , Me <sub>2</sub> AsH	(CH <sub>3</sub> ) <sup>x</sup> AsH <sup>3-x</sup> (x=0-3)
Etilmetilarsina	EtxAsMe <sub>3-x</sub>	(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>x</sub> As(CH <sub>3</sub> ) <sup>3-x</sup> (x=0-3)
Ácido fenil arsênico	PAA	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> AsO(OH) <sub>2</sub>

Porém, como a biodisponibilidade e os efeitos fisiológicos/toxicológicos do arsênio dependem de sua forma química, o conhecimento da especiação e transformação no meio ambiente torna-se muito importante, necessitando de métodos adequados para a separação e determinação das espécies de arsênio (Quinária e Rollemberg, 1997).

Nos últimos anos, uma quantidade considerável de trabalhos de pesquisas se dedicou à especiação de arsênio, conforme é possível observar na Figura 5.

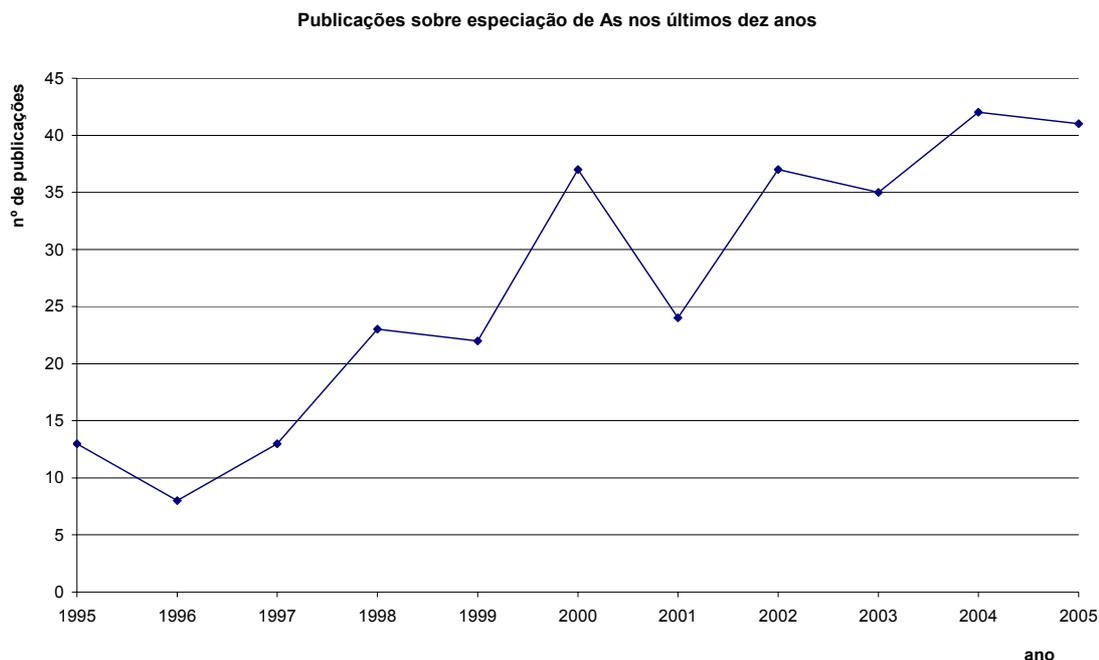


Figura 7: Número de publicações sobre especiação de arsênio nos últimos dez anos

Para uma abrangência considerável de várias aplicações, está disponível uma quantidade relativamente grande de publicações sobre o tema; 295, até a presente data. Porém nada foi encontrado, sobre especiação de arsênio em amostras advindas de processo da Indústria Petrolífera.

Nos últimos dez anos, foram desenvolvidos muitos métodos para especiação de baixas concentrações de arsênio, orgânico e inorgânico, em diversas matrizes, acoplando as técnicas cromatográficas - gasosa e líquida, com um detector específico. A determinação quantitativa de uma mistura de espécies de arsênio, em matrizes complexas, normalmente requer o poder de separação de um método cromatográfico e um sistema específico de detecção de arsênio. A sofisticação do método de separação pode variar de uma simples armadilha criogênica (Le *et al*, 1994; Howard e Salou, 1996; Van Elteren *et al*, 1993; Van Elteren *et al*, 1994) à utilização de cromatografia líquida de alta eficiência (1996, Samanta *et al* 2000, Bednar *et al*, 2004, Coelho *et al*, 2005).

O artigo de Sproal (2002) trata de forma muito interessante o estudo de especiação de amostras coletadas em um lagoa que recebe efluentes oriundos de atividade mineradora de ouro utilizando a polografia de pulso diferencial para a especiação de As (III) e As (V).

A redução de arsênio inorgânico, MMA e DMA, para gerar os hidretos voláteis correspondentes, é um modo excelente para isolar as várias espécies de arsênio de suas matrizes. Esses hidretos podem ser retidos em colunas cromatográficas e liberados seletivamente, por aquecimento, antes da detecção. Embora esse método seja muito sensível, sua precisão e recuperação são dependentes das condições experimentais, como a vazão do carreador, o tipo de fase adsorvente e o tamanho da coluna.

Outros métodos utilizam a extração com solventes para a separação das espécies de arsênio antes da detecção. A principal desvantagem é que o limite de detecção não é bom e são necessárias grandes quantidades de amostra. A cromatografia líquida é potencialmente adequada, na procura de métodos que possam ser aplicados à determinação de um grande número de espécies de arsênio, sem utilizar o recurso da derivatização (Howard e Hunt, 1993).

As espécies de arsênio submetidas à especiação, são ânions - arsenito, arsenato, monometilarsenato - MMA e dimetilarsinato - DMA, ou cátions - arsenobetaina - AsB, arsenocolina - AsC e o íon tetrametilarsônio - TMA, ou ainda compostos não carregados a pH neutro, como o ácido arsenioso. A separação das espécies de arsênio é dependente do pH. Em pH neutro, arsenato ( $pK_{a1} = 2,3$ ), MMA ( $pK_{a1} = 3,6$ ) e DMA ( $pK_{a1} = 6,2$ ) estão presentes como ânions; arsenocolina  $[(CH_3)_3As+CH_2CH_2OH]$  e o íon tetrametilarsônio - TMA  $[(CH_3)_3As^+]$  como cátion; arsenobetaina  $[(CH_3)_3As^+ CH_2COO^-]$  como *zwitterion*; e ácido arsenioso ( $pK_a = 9,3$ ), como uma espécie não carregada. Logo, tanto a cromatografia líquida de troca aniônica (Stummeyer *et al*, 1996; Demesmay *et al*, 1994; Blas *et al*, 1994; Chana e Smith, 1987; Le *et al*, 1994; Alberti *et al*, 1995; Rubio *et al*, 1995; Bavazzano *et al*, 1996) como a de troca catiônica (Zhang *et al*, 1996; Van Elteren *et al*, 1994; Morita e Shibata, 1987) podem ser utilizadas para a separação dessas espécies iônicas de arsênio.

Diversos artigos sobre a aplicação da HPLC acoplada ao ICPMS para a especiação de As foram publicados nos últimos dez anos (Coelho *et al*, 2005; B'Hymer e Caruso, 2004; Wrobel *et al*, 2002; Samanta *et al*, 2000; Szpunar *et al*, 2000; Chatterjee, 2000; Larsen *et al*, 1998). Thomas e colaboradores (1995) estudaram a especiação de seis espécies de As em águas naturais, acoplando HPLC com o ICPMS. Os limites de detecção obtidos foram suficientemente baixos, na escala 1,0-3,0  $\mu gL^{-1}$ , para estudar as espécies químicas em sua concentração natural, para água de fonte e água mineral engarrafada. O mesmo grupo (Finnie e Williams, 1997) relatou a especiação de As (III), As (V), MMA e DMA em solos e sedimentos por HPLC-ICPMS após o procedimento de extração

em microondas. Somente As (V) foi encontrado em solos, enquanto As (III) foi a única espécie encontrada em sedimento de um rio poluído.

A cromatografia líquida de fase reversa também pode ser usada com contra-íons apropriados (Le *et al*, 1996 e 1997; Pergantis *et al*, 1997). O contra-íon forma um par iônico com carga oposta à do analito, introduzindo interações adicionais para uma melhor separação. A troca iônica também foi empregada na especiação de arsênio (Sarzanini e Bruzzoniti, 2001, Ruokolainen *et al*, 2000), cromatografia gasosa (McSheehy *et al*, 2003, Szpunar *et al*, 2000) e cromatografia de permeação em gel (Morita, 1987), sendo esta última utilizada para separação dos arseno-açúcares.

O espectrômetro de massas com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICPMS) é um equipamento ideal para a determinação de elementos traço numa grande variedade de matrizes; o fato de possuir limite de detecção em níveis de ppt, acoplado com a seletividade, tem expandido a sua aplicação. Algumas matrizes ainda possuem dificuldades analíticas específicas inerentes à sua composição, resultando na formação de íons poliatômicos. Por exemplo, águas estuarinas e de oceano aberto contêm altos níveis de elementos alcalinos (sódio principalmente), alcalinos-terrosos e íons cloreto. Estas matrizes requerem uma etapa de remoção desses íons antes da análise por ICPMS, devido à formação de íons poliatômicos ( $\text{ArCl}^+$ ,  $\text{ArNa}^+$ ,  $\text{OCl}^+$  *etc*). Um caminho para a remoção destas interferências é a geração de hidretos. Esta, além de separar os elementos formadores de hidreto da matriz, transporta o analito até o plasma. A utilização de células permeáveis a gases tem-se revelado atrativa para a determinação de elementos que formam hidretos, via ICPMS, por diversas razões. Uma vantagem das células para separação gás-líquido é a remoção do sinal do cloreto residual, observado quando se empregam separadores gás-líquido convencionais. A remoção de cloreto elimina a formação de  $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$ , favorecendo a determinação de ultra-traços de  $^{75}\text{As}$ . Como já foi mencionado, águas estuarinas e de oceano aberto contêm altos níveis de cloreto e, quando combinado com o emprego de HCl, comumente usado no processo de geração de hidretos, este produz uma matriz com concentração de cloreto extremamente alta. Então, um separador gás-líquido que minimize a introdução de cloreto, também reduzirá a interferência de  $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^{48}$  (Hwang e Jiang, 1994; Sheppard e Caruso, 1992).

A geração contínua de hidreto introduz quantidades relativamente altas de hidrogênio e água no plasma de argônio, o que reduz sua eficiência e estabilidade. A perda de energia do plasma é importante, particularmente para

um elemento tal como arsênio, que tem uma energia de excitação relativamente alta, 9,81 eV, ionizando-se somente de modo parcial no plasma de argônio. Nakazato e colaboradores (2002) utilizaram a HPLC-HGAAS para determinar As(III), As(V) e MMA em amostras do água do mar; Yehl e colaboradores (2001) utilizaram-na para determinar espécies de arsênio em extratos do solo.

A introdução de amostras por vaporização eletrotérmica (ETV) oferece diversas vantagens sobre os sistemas convencionais. Além da grande sensibilidade e da capacidade de analisar pequenos volumes ( $\mu\text{L}$ ) de amostras, a remoção do solvente antes da análise resulta em um plasma mais quente, reduzindo as interferências poliatômicas como, por exemplo, a dos óxidos. Além disso, as interferências de matriz podem ser removidas com modificadores químicos ou volatilizados na etapa de calcinação, separando efetivamente, *in situ*, as espécies interferentes (Grégoire e Ballinas, 1997).

A especiação do arsênio representa um campo que continuará a crescer, devido à sua importância no ciclo da vida. O ICPMS acoplado a técnica de HPLC representa, hoje, a escolha mais eficaz para executar a especiação. Provavelmente, as colunas Microbore terão suas aplicações ampliadas, devido à principal vantagem de poder ser utilizado um menor volume de fase móvel (B'Hymer e Caruso, 2004).