

ESPECIAÇÃO INORGÂNICA DE ARSÊNIO EM REJEITOS SOLUVEIS DA INDÚSTRIA MINERAL POR CROMATOGRAFIA IÔNICA E ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM ATOMIZAÇÃO ELETROTÉRMICA

Deysimar de Souza Carvalho

Bolsista de Inic. Científica, Química Industrial, UFF

Maria Inês Couto Monteiro

Orientador, Química Analítica, D. Sc.

RESUMO

Foram estudadas as condições experimentais para a separação das espécies As(III) e As(V) em coluna Dowex 1X8-100 e posterior determinação de As(III) e As total por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ETAAS) em amostras sintéticas salinas, utilizadas nos processos em bancada de retenção

de arsênio solúvel. A concentração de As(V) foi determinada por diferença. A exatidão do método foi avaliada através de estudos de adição e recuperação, obtendo-se resultados de recuperação satisfatórios (83 a 112%). O método também apresentou sensibilidade ($LOQ = 50 \mu\text{g L}^{-1}$) e precisão ($RSD < 6\%$) adequadas para o controle dos processos de retenção de arsênio.

1. INTRODUÇÃO

Arsênio é largamente distribuído na biosfera, com efeito tóxico dependente principalmente da sua forma química. Em sistemas de águas naturais, estão presentes as seguintes formas, em ordem decrescente de toxicidade: arsenito [As(III)] > arseniato [As(V)] > ácido monometilarsônico (MMAA) > ácido dimetilarsínico (DMAA) [1,2]. Arsênio trivalente é 60 vezes mais tóxico que a espécie pentavalente, enquanto que os compostos inorgânicos são 100 vezes mais tóxicos que as formas parcialmente metiladas (MMAA e DMAA) [2].

A contribuição antropogênica (de atividades mineiras, refinarias e da fabricação de vidros e pesticidas) é estimada exceder três vezes àquela natural (de rochas sedimentares marinhas, rochas vulcânicas e combustíveis fósseis) [3].

Arsênio é um dos elementos frequentemente presentes em minérios e concentrados processados pela indústria mineral [4], particularmente em minérios de ouro e concentrados de calcopirita. Muitos desses concentrados são tratados por ustulação, resultando na volatilização de compostos de arsênio, que são posteriormente recuperados como As_2O_3 impuro. Também, a aplicação de processos hidrometalúrgicos em concentrados arsenicais resulta na produção de efluentes contendo As, que são geralmente descontaminados pela técnica da precipitação, antes do descarte ou da reciclagem [4].

A estabilidade dos rejeitos arseniosos, no sítio de deposição, pode ser alterada por parâmetros ambientais, tornando o arsênio solúvel. Sendo assim, diversos métodos de retenção do arsênio solúvel têm sido pesquisados [5]. Após o tratamento, as espécies inorgânicas de arsênio são determinadas quantitativamente.

Vários métodos têm sido publicados para a separação e determinação das espécies de arsênio ambientalmente importantes [6]. Os métodos de separação mais utilizados são: geração seletiva das arsinas e sua volatilização sequencial [7-11], extração líquido-líquido [12-23] e cromatografia de troca iônica [1,2,6,24-28]. Entre os métodos de determinação, destacam-se a espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos [2] e atomização eletrotérmica (ETAAS) [30].

A separação das espécies As(III) e As(V) pode ser realizada pela cromatografia líquida de troca aniônica ou catiônica, controlando-se o valor do pH. Em pH neutro [29] ou fracamente ácido [2,24], arseniato ($pK_{a1}=2,3$) está presente como ânion ($AsO_4H_2^-$), enquanto que o ácido arsenioso (AsO_2H) ($pK_a=9,3$) como uma espécie não carregada. Resinas fortemente aniônicas como AG1-X8 e A1-X8, ambas com granulometria de 5 - 100 mesh, foram utilizadas para separação de As(III) das espécies MMAA e As(V) em amostras de água subterrânea e urina [2] e em soluções-padrão [24]. Em ambos os procedimentos o valor do pH foi mantido em 4,7. As espécies foram determinadas por espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos e sistema de injeção em fluxo (FI-HG-AAS) [2] ou espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ETAAS) [24].

A atomização eletrotérmica de arsênio total em plataforma *Forked* tem sido estudada na literatura [30]. Arsênio foi determinado através da interpolação da curva de calibração, construída com soluções-padrão de As(III) em HNO₃ 0,5% v/v, na presença do modificador misto, contendo 15?g de Pd + 10?d de Mg(NO₃)₂.

2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi implantar uma metodologia para a determinação de traços das espécies As(III) e As(V) em amostras salinas sintéticas, pré-tratadas em processos de retenção de arsênio, realizados em bancada.

3. MATERIAIS E PROCEDIMENTOS

3.1. Instrumental

Foi utilizado um espectrômetro de absorção atômica VARIAN, modelo SpectrAA-200, equipado com lâmpada de arco de deutério, para correção de fundo, acoplado a um módulo para atomização com forno de grafite modelo GTA 100; a um dispensador de amostra automático e a uma impressora Hewlett Packard modelo Deskjet 600. Como fonte da linha a 193,7 nm, foi empregada uma lâmpada de catodo ôco da Instrumentos Científicos C.G. LTDA. A corrente da lâmpada foi de 10 mA e a fenda de 0,5R nm. O gás utilizado foi argônio com 99,99% de pureza. Todas as medidas de absorvância foram resultantes das integrações das áreas dos pulsos de absorção (s). O programa de temperatura para a determinação de arsênio foi idêntido ao utilizado na literatura [30].

3.2. Reagentes, soluções e amostras

Todos os reagentes utilizados foram, pelo menos, de grau analítico (P.A.). Toda a água utilizada foi previamente destilada e purificada pelo sistema Milli-Q.

As soluções-estoque de 1000 mg L⁻¹ de As(III), como NaAsO₂, e As(V), como As₂O₅, foram preparadas a partir do concentrado de uma ampola da Fixanal, Riedel-de Häen, e de Titrisol, Merck, respectivamente, avolumados a 1000 mL com água. As soluções-padrão de arsênio para construção das curvas de calibração para determinação de As(III) e As total foram preparadas

diariamente com solução de As(III), tamponada em pH = 4,7 com HAC/NaAc, (Ac-) = 0,01M. O modificador misto de Pd/Mg foi preparado por diluição da solução-estoque (10 g L⁻¹ Pd como Pd(NO₃)₂ em HNO₃ 15% v/v e 10 g L⁻¹ Mg como Mg(NO₃)₂ em água deionizada, ambos fornecidos pela Perkin Elmer) com ácido nítrico 0,2%v/v. A solução de modificador químico, co-injetada no programa de auto-mistura, correspondeu às seguintes massas: 15?g de Pd + 10?g de Mg(NO₃)₂.

Também foram preparadas as seguintes soluções: ácido clorídrico (HCl) 0,5 M, hidróxido de sódio (NaOH) 0,5 M, acetato de sódio (NaAc) 1,0 M, solução tampão (pH = 4,7) de ácido acético e acetato de sódio (HAc/NaAc), (Ac-) = 0,1M.

Foram analisadas amostras sintéticas monosalinas de CaCl₂, NaCl e Na₂SO₄, nas concentrações de 0,001M a 0,02M contendo espécies inorgânicas de arsênio, oriundas de processos em bancada para retenção do analito.

3.3. Materiais

3.3.1. Materiais de grafite

Todos os experimentos foram realizados com material de grafite fornecido pela VARIAN: tubo de eletrografite policristalino recoberto com grafite pirolítico "Notched Partition"(Nº 63-100023-00) e plataforma "Forked" de grafite totalmente pirolítico (Nº 63-100024-00). Antes do uso eles foram condicionados através do programa de temperatura [30].

3.3.2. Coluna de troca iônica

Foi utilizada uma coluna com 1,0 cm de diâmetro e 5,5 cm de altura preenchida com resina de troca aniônica, na forma de cloreto, Dowex 1X8-100 (50-100 mesh).

3.4. Procedimentos

3.4.1. Preparação da coluna aniônica

A preparação da coluna foi baseada no procedimento da literatura [2]. A remoção de contaminantes potenciais foi realizada através de duas limpezas

alternadas de cerca de 1 g da resina com HCl 0,5 M e NaOH 0,5 M, e finalmente com água, em um bécher. Em seguida, a mistura de resina e água foi transferida para a coluna, e convertida na forma de acetato pela passagem de 10 mL de NaAc 1,0 M. A coluna então, foi submetida à passagem de 10 mL de água, e de 5 mL de solução tamponada em pH=4,7, de HAc/NaAc, (Ac⁻) = 0,1M. Empregou-se uma vazão de 1 mL/min para todos os fluidos.

3.4.2. Separação e determinação de As(III) e As(V)

Após a preparação da coluna, 10 mL de solução-padrão ou de solução-amostra, tamponada em pH = 4,7 com solução de HAc/NaAc foram percolados, e cerca de 1mL final do efluente foi recolhido, para determinação de As(III) por ETAAS. A concentração Ac⁻ variou de 0,01M a 0,1 M, dependendo da solução-amostra. A concentração de As(V) foi calculada por diferença daquela de As total, determinada também por ETAAS. As concentrações de As(III) e de As total foram determinadas por interpolação das curvas de calibração, construídas diariamente com soluções-padrão de As(III) em matriz de HAc/NaAc, (Ac⁻) = 0,01M, na faixa de 50 a 150 µg L⁻¹, e utilizando-se modificador misto de Mg + Pd. As diluições das soluções-amostra para determinação de As total foram realizadas com a mesma solução tampão, (Ac⁻) = 0,01M.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Capacidade de troca da resina Dowex 1X8-100

A capacidade de troca da resina seca (105 - 110°C) foi determinada em batelada e em coluna. A resina foi primeiramente convertida na forma OH⁻, com solução de NaOH 0,5 M; lavada com água para eliminar íons OH⁻ em excesso, e finalmente convertida na forma Cl⁻, com solução de NaCl saturada. O último efluente, contendo íons OH⁻, liberados da resina, foi titulado por titulometria ácido-base. No processo em batelada, a resina foi mantida em contato com as soluções, durante 1 h, sob agitação constante. No processo em coluna, o fluxo dos fluidos foi de 1mL min⁻¹. O resultado médio de 4 replicatas obtido em coluna (0,738 ± 0,021 meq g⁻¹) foi maior (17%) que aquele obtido em batelada (0,631 ± 0,022 meq g⁻¹), como esperado.

4.2. Otimização das condições de percolação na coluna

Foram estudadas as vazões dos fluidos utilizados na preparação da coluna bem como na percolação da solução-padrão contendo 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ de As(III) e 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ de As(V), em meio tamponado em pH=4,7, (Ac⁻)= 0,01M. Todas as vazões testadas (0,5, 1, 2 e 3 mL min⁻¹) apresentaram boas recuperações de As(III), entretanto a vazão intermediária de 1 mL min⁻¹ foi a selecionada, pois a menor vazão testada (0,5 mL min⁻¹) foi difícil de ser controlada (Tabela 1).

Tabela 1 Influência da vazão na recuperação de As(III) em soluções contendo 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ de As(III) e 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ de As(V) em coluna Dowex 1X8-100 (n=5)

Vazão da solução-padrão mL / min.	Recuperação (%) (média \pm RSD)
0,5	100 \pm 7
1	101 \pm 3
2	98 \pm 4
3	97 \pm 9

4.3. Influência do número de oxidação de As nas medidas de absorvância

Foi realizada a comparação das medidas de absorvância de duas soluções-padrão: a) mistura de 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ de As(III) + 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ de As(V) e b) 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ de As(III), ambas em solução tampão (pH= 4,7), (Ac⁻)= 0,01M. A diferença (5%), entre as medidas (n=5) de absorvância das duas soluções não foi significativa, indicando que a medida da absorvância independe do estado de oxidação do arsênio, confirmando o resultado da literatura [24].

4.4. Determinação do limite de quantificação (LOQ)

O limite de quantificação do método de determinação das espécies de arsênio foi de 50 $\mu\text{g L}^{-1}$, calculado pela equação $\text{LOQ} = 10 \times \text{SBL}/b$, onde SBL foi o desvio-padrão de 10 medidas do branco e b foi a inclinação da curva de calibração, construída com soluções-padrão de As(III) em solução tampão (pH= 4,7), (Ac⁻)= 0,01M.

4.5. Influência das matrizes salinas na medida de As total por ETAAS

Foi estudada a influência das matrizes de cloreto e sulfato (500 e 1000 mg L⁻¹) na absorvância integrada de 100 µg L⁻¹ de As (III) em meio tamponado em pH=4,7, (Ac⁻)= 0,01M. As medidas de absorvância foram descontadas das soluções-branco. As recuperações foram consideradas satisfatórias (95 a 112%), com ou sem corretor de fundo, indicando que não houve influência das matrizes nas medidas de absorvância do arsênio (Tabela 2). Caso a coluna não retenha todo o cloreto ou sulfato da amostra, As(III) poderá ser determinado sem a influência desses ânions.

Estudos da literatura [30] mostraram que sódio e ácido acético até a concentração de 4,0M não causaram influência significativa na absorvância integrada do arsênio, quando as medidas foram comparadas com aquelas realizadas em água ou HNO₃ 0,5%v/v. Portanto, As (III) presente nas soluções eluídas em meio tamponado de HAc/NaAc poderá ser determinado através de curvas de calibração preparadas em solução de HNO₃ 0,5%v/v.

Tabela 2 Influência das matrizes salinas na absorvância integrada de 100 µg L⁻¹ de As total (n=5)

Matriz	Ion		Absorvância relativa (%)	
	Espécie	Conc. (mg L ⁻¹)	(média ± RSD)	
			sem corretor	com corretor
NaCl	Cl ⁻	500	110 ± 6	112 ± 6
NaCl	Cl ⁻	1000	112 ± 12	95 ± 6
Na ₂ SO ₄	SO ₄ ²⁻	500	112 ± 13	112 ± 9
Na ₂ SO ₄	SO ₄ ²⁻	1000	110 ± 5	104 ± 12

4.6. Influência das matrizes salinas na separação de As(III)

Foi estudada a influência das matrizes de cloreto e sulfato (500 e 1000 mg L⁻¹), na separação de As(III) e As(V), na coluna Dowex 1X8-100, conforme procedimento descrito no item 3.4.2. As soluções salinas foram adicionadas 50 µg L⁻¹ de As(III) e 50 µg L⁻¹ de As(V). As recuperações de As (III) (91 a

114%) foram consideradas satisfatórias, indicando que as matrizes testadas não influenciaram a retenção de As(V) e recuperação de As(III) (Tabela 3).

Tabela 3 Influência de matrizes salinas na recuperação de As(III) em soluções contendo 50 ?g L⁻¹ de As(III) e 50 ?g L⁻¹ de As(V) em coluna Dowex 1X8-100

Matriz	Ion		Recuperação (%) (média ± RSD)
	Espécie	Conc. (mg L ⁻¹)	
NaCl	Cl ⁻	500	98 ± 2
NaCl	Cl ⁻	1000	91 ± 8
Na ₂ SO ₄	SO ₄ ²⁻	500	103 ± 22
Na ₂ SO ₄	SO ₄ ²⁻	1000	114 ± 19

4.7. Influência da razão As(III)/As(V) na separação de As(III)

Foi estudada a influência da razão As(III)/As(V), em solução tamponada em pH=4,7), (Ac⁻) = 0,01M, na recuperação de As(III), na coluna Dowex 1X8-100 e todos os resultados obtidos foram satisfatórios. As recuperações de As(III) (89 a 99%) foram consideradas satisfatórias até o LOQ do As (50 ?g L⁻¹). Quando as concentrações adicionadas de As(III) variaram de 0 a 20 ?g L⁻¹, na presença de 200?g L⁻¹ de As(V), as concentrações de As(III) encontradas foram <LOQ, indicando que As(V) foi devidamente retido pela coluna (Tabela 4).

4.8. Determinação de As(III) e As(V) em amostras sintéticas

Para determinação da exatidão do método foram realizados estudos de adição e recuperação em soluções-amostra que continham originalmente, ou não, arsênio. Às amostras sintéticas salinas, utilizadas nos processos em bancada de retenção de arsênio, foram adicionadas concentrações conhecidas de As(III) e As(V). As espécies foram determinadas conforme procedimento descrito no item 3.4.2. Os desvios-padrão relativos dos resultados de As(V) foram calculados de acordo com a equação $s = (s_a^2 + s_b^2)^{1/2}$ [31], onde s_a é o desvio-padrão relativo dos resultados de As(III) e s_b é o desvio-padrão relativo dos resultados de As total. As recuperações de

As(III) (83 a 92%) e de As(V) (98 a 112%) foram consideradas satisfatórias, bem como a precisão do método ($RSD \leq 6\%$) (Tabela 5).

Tabela 4 Influência da razão As(V)/As(III) na separação de As(III) em coluna

Dowex 1X8-100			
Concentração de As ($\mu\text{g L}^{-1}$)			
Adicionada		Encontrada	Recuperação (%) média + RSD
As(V)	As(III)	As(III) média + RSD	
0	50	44 ± 3	89 ± 6
50	50	50 ± 9	99 ± 9
100	50	43 ± 3	85 ± 7
200	50	49 ± 5	97 ± 10
200	0	$8 + 4^*$	
200	5	$6 \pm 5^*$	
200	10	$15 \pm 1^*$	
200	20	$23 \pm 7^*$	

* Resultados < LOQ

Tabela 5 Determinação de As(III) e As(V) em amostras salinas sintéticas por cromatografia em coluna Dowex 1X8-100 e ETAAS

Amostra	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)						
	Presente inicialmente		Adicionada		Encontrada (média + RSD)		
	As(III)	As(V)	As(III)	As(V)	As(III)	As(III) + As(V)	As(V)
I	0	0	100	100	92 ± 3	190 ± 4	98 ± 5
II	0	0	100	100	$83 + 3$	$194 + 5$	$111 + 6$
III	0	0	100	100	85 ± 3	197 ± 3	112 ± 4
IV	0	0	100	100	$95 + 4$	$196 + 5$	$101 + 6$
V	0	0	100	100	86 ± 1	196 ± 1	110 ± 1
VI	0	0	100	100	91 ± 1	203 ± 2	112 ± 2
VII	$<50 (-1,7)^*$	61	50	0	50	126	76
VIII	$<50 (-2,2)^*$	53	50	0	58	111	53
IX	$<50 (-0,4)^*$	48	50	0	56	105	48
X	$<50 (0,8)^*$	62	50	0	48	120	72

*Entre parênteses são apresentados os valores encontrados

5. CONCLUSÕES

O método de determinação de As(III) e As(V) por cromatografia iônica e ETAAS apresentou sensibilidade ($LOQ = 0,7 \mu\text{g L}^{-1}$), exatidão (recuperações entre 83 a 92%) e precisão ($RSD \leq 6\%$) adequadas para o controle dos processos de retenção de arsênio, realizados em bancada.

BIBLIOGRAFIA

1. F.T. Henry and T.M. Thorpe, *Anal. Chem.* 52 (1980) 80.
2. A. Chatterjee, D. Das, B.K. Mandal, T.R. Chowdhury, G. Samnata and D. Chakraborti, *Analyst* 120 (1995) 643.
3. M. Burguera and J.L. Burgera, *Talanta* 44 (1997) 1581.
4. R.G. Reddy, J.L. Hendrix and P.B. Queneau, *Arsenic Metallurgy-Fundamentals and Applications Symposium*, Phoenix, Metallurgical Society, Warrendle (1988) 287, 469.
5. F.L. de Sá e R. Melamed, *Jornada de Iniciação Científica, CETEM / RJ, Imobilização de arsênio em latossolo sob condições de drenagem ácida* (2000).
6. E. Russeva, I. Havezov and A. Detcheva Fresenius, *J. Anal. Chem.* 347 (1993) 320.
7. R.K. Anderson, M. Thompson and E. Culbard, *Analyst* 111 (1986) 1153.
8. P. Bermejo-Barrera, J. Moreda-Piñeiro, A. Moreda-Piñeiro, A. Bermejo-Barrera, *Anal. Chim. Acta* 374(1998) 231.
9. S.P. Quinária and M. do C. E. Rollemberg, *J. Bras. Chem. Soc.* 8 (1997) 349.
10. E.G. Soto, E.A. Rodríguez, D.P. Rodríguez and E.F. Fernández, *Annali di Chimica* 86 (1996) 393.
11. E.G. Soto, E.A. Rodríguez, D.P. Rodríguez and E.F. Fernández, *Anal. Letters* 29 (1996) 2701.
12. P. Bermejo-Barrera, M.C. Barciela-Alonso, M. Ferrón-Novais and A. Bermejo-Barrera, *J. Anal. At. Spectrom.* 10 (1995) 247.
13. J. Albert, R. Rubio and G. Rauret, *Fresenius J. Anal. Chem.* 351 (1995) 420.
14. F. Puttemans and D.L. Massart, *Anal. Chim. Acta* 141 (1982) 225.
15. O. Menis and T.C. Rains, *Anal. Chem.* 41 (1969) 952.
16. H. Hasegawa, Y. Sohrin, M. Matsul, M. Hojo and M. Kawashima, *Anal. Chem.* 66 (1994) 3247.
17. H. Hasegawa, *App. Organometal. Chem.* 11 (1997) 305.
18. S.A. Amankwah and J.L. Fasching, *Talanta* 32 (1985) 111.
19. K.S. Subramanian and J.C. Meranger, *At. Spec.* 5 (1984) 192.
20. M. Oschesenkühn-Petropulu, K.-M. Oschesenkühn, I. Milonas and G. Parissakis, *Can. J. Appl. Spectros.* 40 (1995) 61.
21. K.S. Subramanian and J.C. Meranger, *Anal. Chim. Acta* 124 (1981) 131.
22. D. Chakraborti, F. Adams and K.J. Irgolic, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 323(1986) 340.

23. M. Oschesenkühn-Petropulu, J. Varsamis and G. Parissakis, *Anal. Chim. Acta*, 337 (1997) 323.
24. G.E. Pacey and J.A Ford, *Talanta* 28 (1981) 935.
25. E.G. Soto, E.A. Rodríguez, P.L. Mahía, S.M. Lorenzo and D.P. Rodríguez, *Anal. Letters* 28 (1995) 2699.
26. O. Muñoz, D. Vélez, R. Montoro, A. Arroyo and M. Zamorano, *J. Anal. At. Spectrom.* 15 (2000) 711.
27. J. Aggett and R. Kadwani, *Analyst* 108 (1983) 1495.
28. M.C. Villa-Lojo, E. Bedeiro-González, E. Alonso-Rodríguez and D. Prada-Rodríguez, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 68 (1997) 377.
29. C.M. Barra, R.E. Santelli, J.J. Abraão e M. de la Guardia, *Química Nova* 23 (2000) 58.
30. D. de S. Carvalho e M.I.C. Monteiro, *Jornada de Iniciação Científica, CETEM / RJ, Determinação de arsênio em águas por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em plataforma forked* (2000).
31. D.A. Skoog, D.M. West and F.J. Holler, *Fundamentals of Analytical Chemistry*, Saunders College Publishing 7th ed.(1997) 34.