MARIA ADELAIDE ALVES FERREIRA

DETERMINAÇÃO DE As(III) E As(V) EM ÁGUAS NATURAIS

POR VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO CATÓDICA COM ONDA QUADRADA

COM O ELÉCTRODO DE MERCÚRIO DE GOTA SUSPENSA

Dissertação para Doutoramento em Química
na Faculdade de Ciências da Universidade do Porto



DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
UNIVERSIDADE DO PORTO
2002

MARIA ADELAIDE ALVES FERREIRA

DETERMINAÇÃO DE As(III) E As(V) EM ÁGUAS NATURAIS

POR VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO CATÓDICA COM ONDA QUADRADA

COM O ELÉCTRODO DE MERCÚRIO DE GOTA SUSPENSA

Dissertação para Doutoramento em Química
na Faculdade de Ciências da Universidade do Porto



DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
UNIVERSIDADE DO PORTO

2002

Fotografia de Capa - Cataratas em Mondim de Bastos: Fisgas

Foto: M. Adelaide A. Ferreira

À Minha MÃE

À Memória de Meu PAI

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Doutor Aquiles Araújo Barros, meu Orientador, pelo enorme apoio dado, pelo interesse e preocupação - tanto em termos científicos como humanos - pela relação franca e pela amizade demonstrada. A minha profunda admiração, amizade e sincera gratidão.

Ao ***Instituto Geológico Mineiro*** *por me ter proporcionado as condições possíveis à realização deste trabalho.*

Às minhas colegas e amigas Ana, Elsa e Marta, pela sua amizade e apoio nos momentos difíceis.

À minha colega Ana Maria Castanheira, grande conhecedora das características das Águas Naturais Portuguesas, pelo apoio dado na colheita de águas e no esclarecimento de algumas dúvidas relativas às águas.

À minha colega Eng.ª de Minas, Elsa Macedo Pinto, grande conhecedora do mundo computacional (e não só!), pelo apoio dado nesta área, pela sua enorme paciência na ajuda de elaboração de scans de fotos e mapas, pelas discussões esclarecedoras sobre este trabalho e por nunca ter recusado um pedido meu de ajuda!

Ao meu colega Fernando Monteiro, por garantir um processamento atempado do trabalho de rotina da Secção de Absorção Atómica e pela amizade demonstrada.

Aos meus colegas Geólogos, Zélia Pereira e Paulo Castro, pela ajuda na obtenção do Mapa Geológico de Portugal por eles adaptado.

Ao Dr. José Cruz, por ter facilitado a utilização de alguns dados químicos e geológicos relativos a algumas das águas estudadas.

Às colegas Hidrogeólogas, Dr.ª Yolanda Pedrosa e Dr.ª Paula Pereira, pelo enorme apoio prestado na correlação dos dados químicos do arsénio com a hidrogeologia.

À Dr.ª Ana Maria Martins, do Departamento de Química da FCUP, pela tradução do Resumo da Tese para Francês.

Às empresas Águas de Carvalhelhos, VMPS e Camâra Municipal de Chaves, pelo apoio prestado.

A todos aqueles que de alguma forma contribuiram para o bom andamento deste trabalho

O MEU MUITO OBRIGADO

RESUMO

O objectivo do trabalho foi o desenvolvimento de um método voltamétrico que permitisse a determinação de As(III) e As(V) em águas naturais para valores inferiores a 5 ppb. A técnica utilizada foi a Voltametria de Redissolução Catódica de Onda Quadrada com o Eléctrodo de Mercúrio de Gota Suspensa.

O trabalho iniciou-se pelo estudo e optimização das condições químicas e instrumentais para a determinação do As(III). Com base nos resultados obtidos, procedeu-se a um estudo idêntico para a determinação do arsénio total (As(total)). O As(V) foi obtido como a diferença entre as concentrações do As(total) e do As(III).

Na determinação do As(III) inorgânico a pré-concentração sobre o eléctrodo foi efectuada a partir de uma solução de HCl 1 mol/L na presença de 50 ppm ppm de Cu(II), a um potencial de acumulação de cerca de –0,39V (vs Ag/ AgCl). O composto intermetálico (As-Cu) depositado foi posteriormente reduzido a um potencial de cerca de -0,82V.

Na determinação do As(total) inorgânico a pré-concentração foi efectuada a partir de uma solução de HCl 1 mol/L na presença de 400 ppm de Cu(II) e de 3,2 mmol/L de anião tiossulfato, a um potencial de acumulação de cerca de –0,40V (vs Ag/ AgCl). O composto intermetálico depositado foi posteriormente reduzido a cerca de –0,76V. Realce-se a utilização do $S_2O_3^{2-}$ como redutor, inovação que permitiu simplificar e acelerar grandemente o processo de determinação do As(total) comparativamente ao método mais utilizado e referido na literatura (uso do anião sulfito como redutor).

Na determinação do As(III) usou-se um tempo de deposição de 40s, tendo-se obtido um *LD* de 0,2 ppb ($LD = m_{00} + 3s_{00}$; m_{00} - média da ordenada na origem para 9 rectas; s_{00} – desvio padrão associado à média), um *LQ* de 0,7 ppb ($LQ = m_{00} + 10s_{00}$), e um desvio padrão relativo, DPR, de 6% para 12 leituras independentes de uma solução de 0,20 ppb de As(III).

Na determinação do As(total) usou-se um tempo de deposição de 3min, tendo-se obtido um *LD* de 0,5 ppb ($LD = m_{00} + 3s_{00}$; m_{00} - média da ordenada na origem para 7 rectas; s_{00} – desvio padrão associado à média), um *LQ* de 1,8 ppb ($LQ = m_{00} + 10s_{00}$) e um DPR de 9% para 11 leituras independentes de uma solução de 2,0 ppb de As(V).

As duas metodologias foram validadas por aplicação de testes de recuperação e de duplicados a vários tipos de águas de nascente e minerais. Para o As(total), os resultados foram ainda comparados com os obtidos por Espectrometria Óptica de Emissão com Plasma Indutivo Acoplada a Gerador de Hidretos, tendo-se observado uma boa correlação, não evidenciando a existência de erros sistemáticos no método.

Efectuou-se, ainda, um estudo sobre a conservação das amostras no momento da recolha por adição de HCl, em várias concentrações, e procedendo ao desarejamento das amostras com azoto. Estudou-se, também, a evolução da concentração do arsénio numa Água Mineral Gasocarbónica ao longo do processo de engarrafamento, verificando-se uma diminuição na concentração de arsénio à medida que a concentração total de ferro na água ia diminuindo por precipitação e decantação de óxidos de ferro.

Por último, correlacionou-se a concentração de As(total), assim como das espécies As(III) e As(V), com as concentrações dos restantes elementos maioritários das águas e ainda com as estruturas geológicas e tectónicas com que as águas estão em contacto (litologia, profundidade dos furos, falhas e zonas de cisalhamentos).

ABSTRACT

The purpose of this work was the development of a voltammetry method for the determination of As(III) and As(V) at values below 5 ppb in natural waters. The technique used was Square Wave Cathodic Stripping Voltammetry at a Hanging Mercury Drop Electrode.

The work started by the study and optimization of the chemical and instrumental conditions for the As(III) determination, followed by a similar study for the total arsenic (As(total)) determination. As(V) was obtained as the difference between As(total) and As(III) concentrations.

In the determination of inorganic As(III), pre-concentration was carried out from a solution of 1 mol/L HCl in the presence of 50 ppm of Cu(II) at a potential of –0.39V (vs Ag/ AgCl). The deposited intermetallic compound (As-Cu) was subsequently reduced at a potential of about –0.82V.

In the determination of inorganic As(total) the pre-concentration was carried out from a solution of 1 mol/L HCl in the presence of 400 ppm of Cu(II) and 3,2 mmol/L anion thiosulfate at a potential of about –0.40V (vs Ag/ AgCl). The deposited intermetallic compound) was subsequently reduced at a potential of about –0.76V. It worthy to note that the use of the $S_2O_3^{2-}$ as reducer was an innovation that turned possible to greatly simplify and accelerate the process of determination of As(total), comparatively to the method mostly used and referred in the literature (anion sulfite used as reducer).

Using a deposition time of 40 seconds, the following results were obtained in the determination of As(III): a *LD* of 0.2 ppb ($LD = m_{00} + 3s_{00}$; m_{00} – mean of the intercepts of 9 linear regressions; s_{00} – associated standard deviation), a *LQ* of 0.7 ppb ($LD = m_{00} + 10s_{00}$) and a relative standard deviation, RSD, of 6% for 12 independent measurements of a 0.20 ppb As(III) solution.

Using a deposition time of 3 minutes, the following results were obtained in the determination of As(total): a *LD* of 0.5 ppb ($LD = m_{00} + 3s_{00}$; m_{00} – mean of the intercepts of 7 linear regressions; s_{00} – associated standard deviation), a *LQ* of 1.8 ppb ($LD = m_{00} + 10s_{00}$) and a RSD of 9% for 11 independent measurements of a 2.0 ppb As(V) solution.

Recovery and duplicate tests were applied to different types of spring and mineral waters to validate the methodologies that were developed. For As(total), the results were also compared with the ones obtained by Optical Emission Spectrometry with Inductively Plasma

coupled to Hydride Generation, and a good correlation was observed with no evidence for systematic errors for the method.

Furthermore, a study was undertaken about sample preservation in the moment of collection, by addition of HCl at different concentrations and by the removal of air with nitrogen. The evolution of the arsenic concentration in a Mineral Sparkling Water along the bottling process was also studied and it was observed that there is a decrease of the arsenic concentration associated to the decrease of total iron concentration in water due to iron oxides precipitation and decantation.

Finally, As(total), As(III) and As(V) concentrations were correlated with the concentrations of other major elements in waters and also with the geological and tectonic structures that waters are in contact with (lithologie, hole deeps, faults and shear zones).

RÉSUMÉ

Ce travail a eu pour objectif le développement d'une méthode voltammétrique qui puisse permettre la détermination de l'As(III) et de l'As(V) dans des eaux pour des taux inférieurs à 5 ppb. La technique employée fut la Redissolution Cathodique à Vague Carrée avec Electrode de Mercure à Goutte Pendante.

On a initié le travail par l'étude et l'optimisation des conditions chimiques et instrumentales pour la détermination de l'As(III). A l'appui des résultats obtenus, on a procédé à une étude identique pour la détermination de l'arsenic total (As((total)). L'As(V) a été obtenu par la différence entre les concentrations de l'As(total) et de l'As(III).

Pour la détermination de l'As(III) inorganique, la pré-concentration sur l'électrode a été effectuée à partir d'une solution de HCl 1mol/L en présence de 50 ppm de Cu(II), à un potentiel d'accumulation de près de –0,39V (vs Ag/AgCl). Le composé intermétallique (As-Cu) déposé à été ensuite réduit á un potentiel d'à peu près –0,82V.

Pour la détermination de l'As(total) inorganique, la pré-concentration a été effectuée à partir d'une solution de HCl 1mol/L en présence de 400 ppm de Cu(II) et de 3,2 mmol/L d'anion thiosulfate, à un potentiel d'accumulation de près de –0,40V (vs Ag/AgCl). Le composé intermétallique déposé a été ensuite réduit à près de –0,76V. On rehausse l'utilisation du $S_2O_3^{2-}$ comme réducteur, une innovation qui a permit de simplifier et accélérer grandement le processus de détermination de l'As(total) par rapport à la méthode plus utilisée et citée dans la littérature (emploi de l'anion sulfite comme réducteur).

Pour la détermination de l'As(III), on a employé un temps de déposition de 40s, ce qui a permit d'obtenir un *LD* de 0,2 ppb ($LD = m_{00} + 3s_{00}$; m_{00} – moyenne de l'ordonné à l'origine pour 9 droites; s_{00} – déviation standard associée à la moyenne), un *LQ* de 0,7 ppb ($LQ = m_{00} + 10s_{00}$), et une déviation standard relative, DSR, de 6% pour 12 lectures indépendantes d'une solution de 0,20 ppb de As(III).

Pour la détermination de l'As(total), on a employé un temps de déposition de 3 min, ce qui a permit d'obtenir un *LD* de 0,5 ppb ($LD = m_{00} + 3s_{00}$ – moyenne de l'ordonné à l'origine pour 7 droites; s00 – déviation standard associée à la moyenne), un *LQ* de 1,8 ppb ($LQ = m_{00} + 10s_{00}$) et un DSR de 9% pour 11 lectures indépendantes d'une solution de 2,0 ppb de l'As(V).

Les deux méthodologies ont été validées par application à des essais de récupération et duplications à différents types d'eaux de source et minérales. Pour l'As(total), les résultats ont également été comparés aux résultats obtenus par Spectrométrie Optique d'Emission à Plasma

Inductif Couplé à Génération d'Hydrures, et on a observé une bonne corrélation, sans évidence d'erreurs systématiques dans la méthode.

On a également effectué une étude de la conservation des échantillons au moment de la récolte par adition d'HCl, avec différentes concentrations, et procédant au dégazement des échantillons avec de l'azote. On a aussi étudié l'évolution de la concentration de l'arsenic dans une Eau Minérale Gazocarbonique au long du processus d'embouteillage et on a vérifié une diminution de la concentration de l'arsenic au fur et à mesure que la concentration totale de fer dans l'eau diminuait par précipitation et décantation d'oxydes de fer.

Pour terminer, on a établi une corrélation entre la concentration de l'As(total), ainsi que des espèces As(III) et As(V), et les concentrations des éléments majoritaires des eaux restants, et les structures géologiques et tectoniques en contact avec les eaux (lithologie, profondeur des puits, failles et zones de cisaillement).

ÍNDICE GERAL

Página

DEDICATÓRIA iii

AGRADECIMENTOS v

RESUMO / ABSTRACT / RESUMÉ ..... vii, ix, xi

ÍNDICE GERAL xiii

ÍNDICE DE FIGURAS xix

ÍNDICE DE TABELAS xxix

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS xxxi

PREFÁCIO xxxv

PARTE I - INTRODUÇÃO *1*

1 -A ÁGUA 3

2 -ÁGUAS NATURAIS 5

2.1 -Zonas da Água Subterrânea 6

2.2 -Circulação da Água Subterrânea num Sistema Não Confinado 7

2.3 -Circulação da Água Subterrânea num Sistema Confinado 9

2.4 -Poços de Água 13

2.5 -Géiseres e Nascentes Quentes 15

2.6 -Qualidade das Águas Naturais 16

2.7 -Exploração de Águas de Nascente e Minerais Naturais 17

2.8 -Tipos de Águas Naturais 21

3 - ENVENENAMENTO POR IÕES METÁLICOS 24

3.1 -Envenenamento por Iões Metálicos e Tratamento por Agentes Quelantes 26

3.2 -Arsénio na Água e nos Alimentos 29

3.3 -Arsénio e Seus Efeitos no Organismo Humano 37

3.4 -Biotransformação do Arsénio Inorgânico 39

4 - A PROBLEMÁTICA DO CONTROLO DO ARSÉNIO EM ÁGUAS DE CONSUMO 41

5 - COMPARAÇÃO DE LIMITES DE DETECÇÃO ENTRE DIVERSOS MÉTODOS INSTRUMENTAIS PARA VÁRIAS ESPÉCIES VESTIGIÁRIAS 44

PARTE II – ESPECIAÇÃO IÓNICA DO ARSÉNIO POR VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO CATÓDICA COM ONDA QUADRADA 53

1- ANÁLISE VOLTAMÉTRICA 55

1.1- Perspectiva Histórica 55

1.2-Técnicas Voltamétricas 56

1.3- Análise Voltamétrica Com Pré-Concentração 59

2- INSTRUMENTAÇÃO E REAGENTES 61

2.1- Instrumentação 61

2.2- Reagentes 62

2.3- Material Utilizado 63

2.4- Preparação de Soluções 64

2.4.1 -Solução padrão stock 1000 ppm As(III) 64

2.4.2 -Solução padrão mãe 10 ppm As(III) 64

2.4.3 -Solução padrão de trabalho: 100 ppb e 500 ppb de As(III) 64

2.4.4 -Solução padrão stock 1000 ppm As(V) 64

2.4.5 -Solução padrão mãe 10 ppm As(V) 64

2.4.6 -Solução padrão de trabalho: 100 ppb ou 500 ppb de As(V) 65

2.4.7 -Solução de Cu(II) 2500 ppm 65

2.4.8 -Solução de Cu(II) 12500 ppm 65

2.4.9 -Solução de $S_2O_3^{2-}$ 0,40 mol/L 65

3- DETERMINAÇÃO DE As(III) 65

3.1- Optimização das Condições Químicas 65

3.1.1 -Estudo do meio HCl 1 mol/L 66

3.1.2 -Estudo do meio HCl 1 mol/L com Cu^{2+} 69

3.1.3 -Estudo do pH do meio HCl com Cu^{2+} 73

3.1.4 -Estudo do tipo de ácido a usar como meio electrolítico 75

3.1.5 -Estudo do efeito do anião cloreto 81

3.1.6 -Resumo 84

3.2- Optimização das Condições Instrumentais 86

3.2.1 -Procedimento experimental 86

3.2.2 -Resultados e discussão 87

3.2.3 -Estudo do efeito do tempo de reacção *98*

3.2.4 -Estudo do efeito do desarejamento das soluções de reagentes *99*

3.2.5 -Estudo da repetibilidade e da reprodutibilidade *100*

3.3- Estudo da Estabilidade ao Longo do Tempo de uma Solução Padrão de As(III) **103**

3.3.1 -Com preservação ácida HCl 0,05 mol/L *104*

3.3.2 -Sem preservação ácida e sujeita a arejamento forçado *105*

3.4- Resumo das Condições Químicas e Instrumentais Optimizadas para a Determinação da Espécie As(III) **107**

3.5 -Estudo das Curvas de Calibração para As(III) **108**

3.5.1 -Procedimento experimental *109*

3.5.2 -Resultados e discussão *109*

3.5.3 -Determinação dos limites de detecção e quantificação *116*

3.6- Estudo de Interferentes no Método de Determinação de As(III) **119**

3.6.1 -Procedimento experimental *120*

3.6.2 -Resultados e discussão *121*

3.6.3 -Resumo *131*

4- DETERMINAÇÃO DO As(total) **132**

4.1- A Redução de As(V) a As(III) **132**

4.1.1-Procedimento experimental *132*

4.1.2 -Resultados e discussão *133*

4.2 -Estudo da Redução de As(V) a As(III) com o Anião Tiossulfato **135**

4.2.1-Ensaios preliminares **135**

4.2.2-Procedimento experimental **138**

4.2.3-Resultados e discussão **140**

4.2.3.1-Optimização das concentrações de Cu(II) e de $S_2O_3^{2-}$ e do tempo de acumulação *140*

4.2.3.2-Avaliação da eficiência da redução *144*

4.2.3.3-Influência da ordem de adição dos reagentes para o doseamento do As(total) *144*

4.2.3.4-Estudo da concentração de HCl no meio electrolítico *147*

4.2.3.5-Estudo da estabilidade da solução de As(V) após preparação *149*

4.2.4 -Conclusão *150*

4.3- Optimização dos Parâmetros Instrumentais para a Determinação do As(total) **154**

4.3.1-Procedimento experimental *154*

4.3.2-Resultados e discussão *154*

4.3.3-Estudo do efeito do desarejamento das soluções de reagentes *160*

4.3.4-Estudo da repetibilidade e da reprodutibilidade *161*

4.4- Reavaliação da Concentração do Redutor ($S_2O_3^{2-}$) Após a Optimização dos Parâmetros Instrumentais **164**

4.5- Resumo das Condições Químicas e Instrumentais Optimizadas para a Determinação do As(total) **168**

4.6- Estudo das Curvas de Calibração para o Método de Determinação do As(total) **168**

4.6.1 -Procedimento experimental *168*

4.6.2 -Resultados e discussão *169*

4.6.3 -Determinação dos limites de detecção e quantificação *175*

4.7 -Estudo de Interferentes no Método de Determinação do As(total) **177**

4.7.1 -Procedimento experimental *177*

4.7.2-Resultados e discussão *177*

5- CONCLUSÃO **187**

PARTE III *– APLICAÇÃO DA VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO CATÓDICA COM ONDA QUADRADA À ESPECIAÇÃO DO ARSÉNIO EM ÁGUAS NATURAIS* *189*

1- TRANSPORTE E DESTINO DO ARSÉNIO **191**

2- LOCALIZAÇÃO DAS ÁGUAS MINERAIS NATURAIS E DE NASCENTE NO TERRITÓRIO CONTINENTAL PORTUGUÊS **192**

2.1- Geologia **195**

3- COLHEITA DAS AMOSTRAS DE ÁGUAS DE NASCENTE E MINERAIS **196**

3.1- Procedimento Experimental Geral Para Águas de Nascente Lisas e Águas Minerais Sulfúreas **198**

3.1.1- Determinação de As(III) *198*

3.1.2- Determinação de As(total) *199*

3.2- Procedimento Experimental Geral Para Águas Minerais Gasocarbónicas **200**

3.3- Ensaios Preliminares **200**

3.4- Resultados e Discussão **202**

3.4.1- Efeito do HCl e do desarejamento na conservação da amostra *202*

3.4.2- Estudo do efeito do Fe(II) *206*

3.4.2.1- Efeito do Fe(II) na intensidade do pico de As(III) *206*

3.4.2.2- Evolução do arsénio inorgânico durante a fase de engarrafamento de uma água gasocarbónica 207

3.4.3- Estabilidade da amostra ao longo do tempo, após colheita 211

4- APLICAÇÃO DOS MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DE As(III) E As(total) A ÁGUAS NATURAIS 214

4.1- Ensaios de Recuperação 215

4.2- Regressão Linear na Comparação do Método *SW-CSV* com o Método EEO-ICP-GH 218

4.3- Aplicação das Metodologias de Determinação de As(III) e As(total) a Vários Tipos de Águas Naturais 221

4.4- Correlação do Arsénio com os Restantes Componentes Químicos das Águas 224

4.5- Correlação do Arsénio com os Acidentes Tectónicos de Portugal 226

PARTE IV – CONCLUSÃO 229

1- CONSIDERAÇÕES FINAIS 231

2- PERSPECTIVAS PARA TRABALHO FUTURO 234

2.1- Breves Estudos Sobre Voltametria de Adsorção 236

2.1.1- Voltametria de adsorção com adição directa do DMTD à solução em análise 236

2.1.1.1- Estudo do E_{ac}, t_{ac} 237

2.1.1.2- Estudo do efeito do aumento da concentração de DMTD e de As(III) em solução 237

2.1.1.3- Efeito do pH 238

2.1.2- Voltametria de adsorção com adição directa do APDC à solução em análise 239

2.1.2.1- Estudo do E_{ac}, t_{ac} e E_i de varrimento 239

2.1.2.2- Estudo do efeito do aumento da concentração de APDC e de As(III) em solução 241

2.2- Voltametria Após Método de Extracção Líquido-Sólido dum Complexo APDC-As(III) 243

2.2.1- Resumo do método de ELS do APDC-As(III) 244

2.2.2- Resultados e discussão 246

2.2.2.1- Estudo da concentração de metanol 247

2.2.2.2- Estudo sobre o passo de aquecimento 248

2.2.2.3- Estudo da concentração de APDC 251

2.2.2.4- Estudo do volume de solução MeOH-HNO_3 e da concentração de HNO_3 nesta solução 252

2.2.2.5- Estudo da curva de calibração de As(III) após o processo de ELS 252

2.2.2.6- Resumo 254

ANEXOS *255*

ANEXO 1. ESTUDO DE INTERFERENTES NO MÉTODO DE DETERMINAÇÃO DO As(III) **257**

ANEXO 2. REDUÇÃO DO As(V) A As(III): ENSAIOS QUE NÃO ORIGINARAM RESULTADOS SATISFATÓRIOS **258**

ANEXO 3. OPTIMIZAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE Cu(II) E DE $S_2O_3^{2-}$ E DO TEMPO DE ACUMULAÇÃO **266**

ANEXO 4. PARÂMETROS DE PICO RELATIVOS AOS VOLTAMOGRAMAS DOS ENSAIOS DO ANEXO 3 ..... **274**

ANEXO 5. ESTUDO DE INTERFERENTES NO MÉTODO DE DETERMINAÇÃO DO As(total) **278**

ANEXO 6. ENSAIOS PRELIMINARES SOBRE ÁGUAS NATURAIS DO TIPO DE NASCENTE LISAS, MINERAIS GASOCARBÓNICAS E MINERAIS SULFÚREAS **280**

ANEXO 7. MÉTODO DA REGRESSÃO LINEAR NA COMPARAÇÃO DOS MÉTODOS ANALÍTICOS EEO-ICP-GH E *SW-CSV* PARA A DETERMINAÇÃO DO As(total) **282**

ANEXO 8. CORRELAÇÃO ENTRE AS CONCENTRAÇÕES DAS ESPÉCIES DE ARSÉNIO E OS RESTANTES COMPONENTES QUÍMICOS CONSTITUINTES DAS ÁGUAS NATURAIS **284**

GLOSSÁRIO **289**

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS *293*

ÍNDICE DE FIGURAS

PARTE I

Figura I. 1 – Representação esquemática do Ciclo Hidrológico da Água (adaptação da figura 11-1 de [4]). 6

Figura I. 2- Acumulação, fluxo e descarga da água subterrânea num sistema não confinado. (Adaptação da figura 11-7 de [4]). 8

Figura I. 3 – Exemplos em que o lençol de água é truncado pela superfície da terra: (A) Nascente Freixa da Mijarela, na Serra da Freita, Arouca; (B) Nascente das Fisgas em Mondim de Bastos. 9

Figura I. 4 – Tipos de formações geológicas que em profundidade podem dar origem a diferentes tipos de aquíferos. A1: figuras de dissolução e erosão sobre arenitos (Cabo Carvoeiro); A2: estrato de conglomerado com cimento argilo-ferroso (Águeda); B1: evidência da fracturação cúbica nos granitos (Gerês); B2: camada carbonatada brechóide com nódulos de sílex atravessada por duas falhas conjugadas em forma de X (Figueira da Foz); C1 e C2: condutas e estruturas cársicas resultantes da dissolução de camadas cabonatadas (Figueira da Foz). 10

Figura I. 5– Movimento da água subterrânea num sistema confinado penetrado por furos de observação. (Adaptação da figura 11-13 de [4]). 11

Figura I. 6 – Sistema de água subterrânea composto de aquíferos confinados e não confinados incluindo um aquífero suspenso. Os diferentes aquíferos podem apresentar diferentes superfícies piezométricas. (Adaptação da figura 11-14 de [4]). 12

Figura I. 7 – Equipamentos de perfuração de poços de água. A) Broca de percussão: a pesada broca é içada e deixada cair repetidas vezes, levando ao esmagamento da rocha do furo; o bailer é introduzido periodicamente no furo para remoção dos fragmentos de rocha. B) Jacto de fluído (utilizado em sedimentos não consolidados): a água sob elevada pressão, bombeada através da ponta, desaloja o sedimento e transforma-o numa lama que é bombeada para fora do furo. C) Broca rotativa: uma broca rotativa mói a rocha em pequenos fragmentos que são removidos do furo até à superfície pela água que foi bombeada para o seu interior através da coluna da broca. (Adaptação da figura 11-16 de [4]) 14

Figura I. 8 – Desenvolvimento de um cone de depressão em resposta à bombagem de um furo. (A) Inicio da formação quando a bomba começa a funcionar; (B) alarga e aprofunda criando uma inclinação no lençol da água subterrânea e no respectivo fluxo em direcção ao furo; (C) atinge, por fim, um estado de equilíbrio, em que o declive do lençol de água é suficiente para introduzir água no furo a um fluxo com velocidade idêntica à do fluxo com que é bombeada. (Adaptação da figura 11-17 de [4]. 14

Figura I. 9 - Modelos simplificados de (A) nascente termal com libertação contínua de vapores; (B) géiser sujeito a erupções intermitentes (figura construída com base na fig. 11-20 de [4]). 15

Figura I. 10 - Evolução da frequência termal no último decénio (valores retirados da tabela da pág. 24 de [7]). 18

Figura I. 11 - Evolução do volume de produção de Águas de Nascente e Minerais Naturais no último decénio (valores retirados da tabela da pág. 17 de [7]) 21

Figura I. 12 - Evolução da produção de Águas Minerais e Águas de Nascente na Região Norte e no Total do País no último decénio (valores retirados da tabela da pág. 19 e 21 de [7]) 21

Figura I. 13 - Esquema de um possível mecanismo para o metabolismo do arsénio inorgânico nos mamíferos (adapt. da Fig. 2 de [15]). GSH – Glutationa; SAM – S-adenosilmetionina. 40

PARTE II

Figura II. 1 – (A) Sistema AUTOLAB, modelo PGSTAT10, da ECO CHEMIE, com uma interface para eléctrodo de mercúrio IME 663 ligada ao (B) sistema de eléctrodos da METROHM modelo Stand VA 663, utilizando uma (C) célula voltamétrica de vidro, modelo 6.1418.150 da METROHM, de parede dupla termostatizável. 62

Figura II. 2 - A) Estudo do meio HCl 1 mol/L na determinação de As(III) usando a técnica polarográfica DPP sobre uma solução 0,7 ppm de As(III). E_s = 2mV; A_{mod} = 0,20V; E_i = -0,15V; E_f = -0,85V; $V_{varrimento}$ = 2mV/s. B) Adição sucessiva de As(III) ao meio HCl 1 mol/L. As(III) em solução (ppb): a) 0 (branco); b) 10; c) 20; d) 30; e) 40; f) 50; g) 60; h) 70; i) 80; j) 90; l) 100. E_s = 2mV; A_{mod} = 0,20V; E_i = -0,12V; E_f = -0,55V; $V_{varrimento}$ = 2mV/s. 68

Figura II. 3 – Estudo do meio HCl 1 mol/L na determinação de As(III) usando a técnica voltamétrica SWV em HMDE. Adição sucessiva de As(III) ao meio HCl 1 mol/L. As(III) em solução (ppb): 0) 0=branco; 1) 10; 2) 20; 3) 30; 4) 40; 5) 50; 6) 60; 7) 70; 8) 80; 9) 90; 10) 100. 69

Figura II. 4 – Estudo do efeito do Cu^{2+} sobre o pico de As(III). Comparação de voltamogramas: a) do branco (solução HCl 1mol/L); b) solução *a* + 60ppm de Cu(II); c) solução *b* + 1 ppb de As(III) em solução. 70

Figura II. 5 – Efeito da concentração do Cu^{2+} sobre uma solução 10ppb em As(III), em meio HCl 1mol/L. Concentração de Cu^{2+} em solução (ppm): a) 0; b) 3; c) 7; d) 10; e) 13; f) 16; g) 20; h) 23; i) 26; j) 30; l) 33; m) 40; n) 46; o) 50; p) 53. 71

Figura II. 6 - Voltamogramas SWV com stripping para uma solução 5 ppb em As(III), em meio HCl 1mol/L, para concentrações crescentes em Cu^{2+} (ppm): a) 30; b) 50; c) 65; d) 80. 72

Figura II. 7 - Comparação da sensibilidade da técnica SWV quando aplicada a uma solução 10 ppb de As(III) no meio a) HCl 1mol/L e b) HCl 1mol/L com 50 ppm de Cu^{2+}. 73

Figura II. 8 - Estudo do pH do meio electrolítico para uma solução 8ppb de As(III), meio HCl e 50 ppm Cu^{2+}. Valores de pH do meio: a) 0; b) 1; c) 2; d) 3; e) 4; f) 5. 74

Figura II. 9 - Voltamogramas no meio HCl pH 0: a) meio HCl pH 0; b) a + 40ppm Cu^{2+}; c) b + 12 ppb As(III); d) b + 24 ppb As(III). 76

Figura II. 10 - Voltamogramas no meio ácido HNO_3 pH 0. A: a) meio HNO_3 pH 0; b) a + 40 ppm Cu^{2+}; c) a + 12ppb As(III); d) b + 12 ppb As(III); e) b + 24 ppb As(III). 77

Figura II. 11 - Voltamogramas no meio ácido H_3PO_4 pH 0: a) meio H_3PO_4 pH 0; b) *a* + 40 ppm Cu^{2+}; c) *b* + 12ppb As(III); d) *b* + 24 ppb As(III). 78

Figura II. 12 - Voltamogramas no meio $HClO_4$ pH 0: a) meio $HClO_4$ pH 0; b) *a* + 40ppm Cu^{2+}; c) *b* + 12ppb As(III); d) *b* + 24 ppb As(III). 78

Figura II. 13 - Voltamogramas no meio H_2SO_4 pH 0: a) meio H_2SO_4 pH 0; b) *a* + 40ppm Cu^{2+}; c) *b* + 12ppb As(III); d) *b* + 24 ppb As(III). 79

Figura II. 14 - Comportamento do As(III) proveniente de soluções padrão preservadas em diferentes meios ácidos a pH 0. Voltamogramas efectuados sobre soluções a 10 ppb de As(III) no meio electrolítico HCl 1 mol/L + 40ppm Cu^{2+}. Ácidos utilizados na preservação das soluções padrão de As(III): a) HCl; b) HNO_3; c) H_2SO_4; d) H_3PO_4; e) $HClO_4$. 80

Figura II. 15 - Voltamogramas para soluções a 10 ppb em As(III) nos diversos meios electrolíticos ácidos a pH 0 e 40 ppm Cu^{2+}: a) HCl; b) HNO_3; c) H_3PO_4; d) H_2SO_4; e) $HClO_4$. 81

Figura II. 16 –Estudo do efeito do anião Cl^- sobre o pico de As(III). Solução 24 ppb As(III) em meio ácido (HCl, HNO_3, H_3PO_4 ou H_2SO_4) pH 0 com 40 ppm Cu^{2+}. Concentração, mol/L, de Cl^- no meio A) HCl: a) 1,0; b) 2,1; B) HNO_3: a) 0; b) 0,02; c) 0,8; d) 1,9; e) 2,7; C) H_3PO_4: a) 0; b) 1,3; c) 2,6; D) H_2SO_4: a) 0; b) 0,6; c) 1,3; d) 2,1.. 82

Figura II. 17 - Comparação de sensibilidades de pico para uma solução 24 ppb de As(III) em três meios ácidos diferentes de pH 0 e 40 ppm Cu^{2+}: a) H_2SO_4 0,5 mol/L; b) H_2SO_4 0,5 mol/L+ 1,3 mol/L Cl^-; c) HCl 1 mol/L. 85

Figura II. 18 – Voltamograma representando a intensidade de corrente medida no impulso aplicado na direcção do varrimento (I catódica ou I forward) e na direcção contrária (I anódica ou I backward), assim como a intensidade de corrente total (soma da I forward com a I backward), sobre uma solução 8 ppb As(III) em meio HCl 1 mol/L e 50 ppm Cu(II). 86

Figura II. 19 – Estudo do tempo de desarejamento da solução na célula. A) Voltamogramas para $t_{desarej}$, em s: a) 50; b) 100; c) 200s d) 300; e) 400; f) 500; g) 600. B) Representação gráfica das respectivas I_p vs $t_{desarej}$. 88

Figura II. 20– Estudo do tempo de equilíbrio da solução na célula. A) Voltamogramas para t_{eq}, em s: a) 0; b) 2; c) 4 d) 6; e) 8; f) 10; g) 12; h) 20 . B) Representação gráfica das respectivas I_p vs t_{eq}. 88

Figura II. 21 - Estudo do tempo de acumulação. A) Voltamogramas para uma *f* de 100Hz e t_{ac}, em s: a) 0; b) 10; c) 20s d) 30; e) 40; f) 50; g) 60; h) 90; i) 120. B) Representação gráfica das respectivas I_p vs t_{ac} para a *f* de 100Hz; C) Voltamogramas para uma *f* de 300 Hz e t_{ac}, em s: a) 0; b) 30; c) 35s d) 38; e) 40; f) 42; g) 45. D) Representação gráfica das respectivas I_p vs t_{ac} para a *f* de 300 Hz 89

Figura II. 22 - Estudo do potencial de deposição. A) Voltamogramas para uma *f* de 100Hz e E_d, em V: a) –0,20; b) –0,30; c) –0,35 d) –0,40; e) –0,45; f) –0,50; g) –0,55. B) Representação gráfica das respectivas I_p vs E_d para a *f* de 100Hz; C) Voltamogramas para uma *f* de 300 Hz e E_d, em V: a) –0,35; b) –0,36; c) –0,37 d) –0,38; e) –0,39; f) –0,40. D) Representação gráfica das respectivas I_p vs E_d para a *f* de 300 Hz 90

Figura II. 23 - Estudo do potencial de impulso. A) Voltamogramas para E_s, em mV: a) 1; b) 2; c) 4 d) 6; e) 10; f) 12. B) Representação gráfica das respectivas I_p vs E_s. 91

Figura II. 24 - Estudo da amplitude de onda. A) Voltamogramas para *A*, em mV: a) 10; b) 20; c) 30 d) 40; e) 60; f) 80; g) 100. B) Representação gráfica das respectivas I_p vs E_s. 92

Figura II. 25 - Estudo da frequência de onda quadrada. A) Voltamogramas para *f*, em Hz: a) 10; b) 50; c) 100 d) 200; e) 300; f) 400; g) 500; h) 1000. B) Representação gráfica das respectivas I_p vs *f*.....92

Figura II. 26 - Voltamograma obtido com uma frequência de 10Hz. Pico: 1) E_{p1} -0,751V; 2) E_{p2} -0,795V.....93

Figura II. 27 - Estudo da velocidade de agitação. A) Voltamogramas para V_{agit}, em rpm: a) 1000; b) 1500; c) 2000 d) 2500. B) Representação gráfica das respectivas I_p vs V_{agit}.....94

Figura II. 28 - Estudo do efeito da temperatura da célula. A) Voltamogramas para $T_{célula}$ em °C: a) 21; b) 23; c) 26 d) 30; e) 35; f) 40; g) 50. B) Representação gráfica das respectivas I_p vs $T_{célula}$.....95

Figura II. 29 - Estudo da área da gota de Hg. A) Voltamogramas para A_{gota}, aproximada, em mm^2: a) 0,25 (pequena); b) 0,40 (média); c) 0,52 (grande). B) Representação gráfica das respectivas I_p vs A_{gota}.....95

Figura II. 30 - Estudo da concentração de Cu(II) no meio electrolítico. A) Voltamogramas para |Cu(II)|, em ppm: a) 40; b) 45; c) 50; d) 55; e) 300. B) Representação gráfica das respectivas I_p vs |Cu(II)|.....96

Figura II. 31 - Interdependência dos parâmetros: concentração de Cu(II), intensidade de pico máxima, $I_{p(máx)}$, e tempo de acumulação, t_{ac}, para um E_d de –0,39V e 8 ppb de As(III) em meio HCl 1 mol/L.....97

Figura II. 32 - Estudo da concentração de HCl no meio electrolítico. A) Voltamogramas para |HCl|, em mol/L: a) 0,38; b) 0,76; c) 0,92; d) 0,95; e) 0,99; f) 1,07; g) 1,11; h) 1,14; i) 1,18. B) Representação gráfica das respectivas I_p vs |HCl|.....97

Figura II. 33 - Estudo do tempo de reacção. t_{argon}=10min, E_d=-0,37V, t_d=35s, t_{eq}=8s, *f*=300Hz, E_S=2mV, *A*=40mV, 8,0ppb As(III) em meio HCl 0,99mol/L / 50 ppm Cu^{2+}, T=21,0°C, Stir 4, Drop 3; a solução padrão mãe de As(III) e a solução mãe de Cu^{2+} foram previamente desarejadas com árgon. A) meio HCl 0,99mol/L, H_2O desionizada previamente desarejada com árgon; B) meio HCl 0,99mol/L, H_2O desionizada não previamente desarejada com árgon; C) meio HCl 1,14mol/L, H_2O desionizada previamente desarejada com árgon. 98

Figura II. 34 - Estudo do efeito do desarejamento da H_2O desionizada usada na preparação da solução. t_{argon}=10min, E_d=-0,37V, t_d=35s, t_{eq}=8s, *f*=300Hz, E_S=2mV, *A*=40mV, 8,0ppb As(III), T=21,0°C, Stir 4, Drop 3; para os voltamogramas assinalados com desarej. (a vermelho) a solução padrão mãe de As(III), a solução mãe de Cu^{2+} e a H_2O desionizada foram previamente desarejadas com árgon, para os voltamogramas assinalados com não desarej. (a azul) a H_2O desionizada não foi previamente desarejada com árgon. Os tempos de reacção estão assinalados nas figuras. A, B, C, D: meio HCl 0,99mol/L / 50 ppm Cu^{2+}; E, F, G: meio HCl 1,14mol/L / 50 ppm Cu^{2+}. 100

Figura II. 35 - Estudo da repetibilidade através de leituras consecutivas sobre a mesma solução. A solução padrão mãe de As(III) e a solução mãe de Cu^{2+} foram previamente desarejadas com árgon. A) meio HCl 1,0mol/L / 50 ppm Cu^{2+}, H_2O desionizada previamente desarejada com árgon; B) meio HCl 1,0mol/L / 50 ppm Cu^{2+}, H_2O desionizada não previamente desarejada com árgon; C) meio HCl 1,1mol/L / 50 ppm Cu^{2+}, H_2O desionizada previamente desarejada com árgon. 101

Figura II. 36 - Estudo da reprodutibilidade através de 7 leituras sobre 7 soluções independentes de 8,0 ppb As(III) em meio HCl 1,1mol/L / 50 ppm Cu^{2+}. A solução padrão mãe de As(III), a solução mãe de Cu^{2+} e a H_2O desionizada foram previamente desarejadas com árgon.....102

Figura II. 37 – Estudo sobre a estabilidade ao longo do tempo de uma solução padrão 100 ppb de As(III). 105

Figura II. 38– Esquema do sistema concebido para o arejamento de um mesmo volume de solução 20 ppb de As(III), para estudo da estabilidade desta espécie quando sujeita a um arejamento forçado.....106

Figura II. 39 – Estudo do efeito do arejamento sobre soluções a 20 ppb de As(III), sem preservação ácida. A) Voltamogramas referentes a soluções de 8 ppb de As(III) cuja solução de trabalho 20ppb sofreu os seguintes tempos de arejamento: a) sem arejamento; b) 5 min; c) 1h30min; d) 24h; e) 30h. B) – Representação gráfica da I_p vs tempo de arejamento forçado. 106

Figura II. 40– Curvas de calibração de As(III) para gamas de concentrações da ordem dos 0 a 260 ppb, em diferentes condições operacionais: A1) 56ppm Cu(II)/ E_d –0,45V/ t_d 30s/ *f* 100Hz/ *A* 35mV; B1) 45ppm Cu(II)/ E_d – 0,40V/ t_d 30s/ *f* 300Hz/ *A* 60mV; C1) 45ppm Cu(II)/ E_d –0,40V/ t_d 40s/ *f* 500Hz/ *A* 60mV. 110

Figura II. 41 – Curvas de calibração de As(III) para gamas de concentrações mais restritas, com comportamento linear, em diferentes condições operacionais: A2) 56ppm Cu(II)/ E_d –0,45V/ t_d 30s/ *f* 100Hz/ *A* 35mV; B2) 45ppm Cu(II)/ E_d –0,40V/ t_d 30s/ *f* 300Hz/ *A* 60mV; C2) 45ppm Cu(II)/ E_d –0,40V/ t_d 40s/ *f* 500Hz/ *A* 60mV.....110

Figura II. 42 – Curvas de calibração de As(III) para gamas de concentrações muito restritas, em diferentes condições operacionais: A2) 56ppm Cu(II)/ E_d –0,45V/ t_d 30s/ *f* 100Hz/ *A* 35mV; B2) 45ppm Cu(II)/ E_d –0,40V/ t_d 30s/ *f* 300Hz/ *A* 60mV; C2) 45ppm Cu(II)/ E_d –0,40V/ t_d 40s/ *f* 500Hz/ *A* 60mV. 111

Figura II. 43 – Representação gráfica da variação do E_p com a concentração de As(III) para os três valores de frequência de 100, 300 e 500 Hz.....111

Figura II. 44 – Representação gráfica da (A) altura de pico e da (B) área de pico em função da concentração de As(III). ... 112

Figura II. 45 – Curvas de calibração obtidas pelo método 1 (■) automático (2 pontos de linha de base / método da tangente, ver texto acima para mais detalhes) e pelo método 3 (●) semi-automático (2 pontos de linha de base situados à mesma altura e definidos pelo utilizador/ método da recta paralela ao eixo dos *xx* – ver texto acima para mais detalhes). ... 114

Figura II. 46– Curvas de calibração para As(III) em meio HCl 1 mol/L e 50 ppm Cu(II) obtidas: 1) sem subtracção do voltamograma do branco (●); 2) com subtracção do voltamograma do branco (■). ... 115

Figura II. 47 – Aspecto dos voltamogramas de soluções de baixa concentração em As(III) (0,12 e 0,20 ppb): A1) e B1) antes de se subtrair o voltamograma do branco; A2) e B2) depois de se subtrair o voltamograma do branco. Nas figuras A1 e B1, b corresponde ao voltamograma do branco e nas figuras A2 e B2, b corresponde ao voltamograma resultante da subtracção entre voltamogramas de dois brancos. O branco corresponde ao meio electrolítico HCl 1 mol/L e 50 ppm Cu(II) para as figuras A e HCl 1 mol/L e 40 ppm Cu(II) para as figuras B. 116

Figura II. 48– Efeito das espécies consideradas não interferentes sobre a I_p do As(III). ... 122

Figura II. 49 – Efeito interferente do Fe(III) sobre a I_p do As(III). ... 123

Figura II. 50 - Efeito interferente do HS^- sobre a I_p do As(III). ... 124

Figura II. 51 - Efeito interferente do $S_2O_3^{2-}$ sobre a I_p do As(III). ... 125

Figura II. 52 - Efeito interferente do NO_3^- sobre a I_p do As(III). ... 125

Figura II. 53 - Efeito interferente do HCO_3^- sobre a I_p do As(III). ... 126

Figura II. 54 - Efeito interferente do Zn^{2+} sobre a I_p do As(III). ... 127

Figura II. 55 - Efeito interferente do Se^{4+} sobre a I_p do As(III). ... 128

Figura II. 56 - Efeito interferente do Bi^{3+} sobre a I_p do As(III). ... 129

Figura II. 57 - Efeito interferente do Sn^{4+} sobre a I_p do As(III). ... 130

Figura II. 58 - Efeito interferente do Sb^{3+} sobre a I_p do As(III). ... 130

Figura II. 59 - Comportamento voltamétrico do $S_2O_3^{2-}$ em meio HCl 1 mol/L e 45 ppm Cu(II). (A) na ausência de As(V): concentração de $S_2O_3^{2-}$ em mmol/L: a) 0; b) 0,16; c) 0,32; d) 0,64; e) 0,96; f) 1,3; g) 2,1; h) 3,2; i) 6,4; j) 12,8. (B) na presença de 8 ppb de As(V): concentração de $S_2O_3^{2-}$ em mmol/L: a) 0,04; b) 0,16; c) 0,32; d) 0,64; e) 0,96. ... 135

Figura II. 60 – Efeito da adição sucessiva de Cu(II) sobre soluções $S_2O_3^{2-}$ em meio HCl 1 mol/L. (A) 1,3 mmol/L de $S_2O_3^{2-}$ na ausência de As(V); concentração de Cu(II) em ppm: a) 0; b) 35; c) 53; d) 70. (B) 0,16 mmol/L de $S_2O_3^{2-}$ na presença de 8 ppb de As(V); concentração de Cu(II) em ppm: a) 45; b) 50; c) 60; d) 78. ... 136

Figura II. 61 - Estudo (A) do efeito da concentração de Cu(II), para t_{ac}=3 min, e (B) do tempo de acumulação, para 500 ppm Cu(II), sobre uma solução de 10 ppb de As(V) em meio HCl 1 mol/L e na presença de 0,80 mmol/L de $S_2O_3^{2-}$ ... 137

Figura II. 62 – Comportamento voltamétrico do $S_2O_3^{2-}$ em meio HCl 1 mol/L sem Cu(II). (A) Na ausência de As(V); concentração de $S_2O_3^{2-}$ em mmol/L: a) 0; b) 0,32; c) 1,3; d) 2,1; e) 8,8. (B) Na presença de 20 ppb de As(V); concentração de $S_2O_3^{2-}$ em mmol/L: a) 0; b) 0,16; c) 0,48; d) 0,80; e) 1,6; f) 2,9. ... 138

Figura II. 63– Representação gráfica da I_p vs |As(V)| para t_{ac} de 0, 60, 120 e 240s, em meio HCl 1 mol/L para as concentrações de Cu(II) de 200, 300, 400 e 500 ppm e de $S_2O_3^{2-}$ de 0; 0,1; 0,2; 0,4; 0,8 e 1,2 mmol/L. ... 142

Figura II. 64- Representação gráfica da I_p vs |As(III)| para t_{ac} de 0, 60, 120 e 240s, em meio HCl 1 mol/L para as concentrações de Cu(II) de 200, 300, 400 e 500 ppm e de $S_2O_3^{2-}$ de 0; 0,1; 0,2; 0,4; 0,8 e 1,2 mmol/L. ... 143

Figura II. 65 – Comparação de voltamogramas de soluções de As(III) e As(V) da mesma concentração para avaliação da eficiência da redução do As(V) a As(III) pelo $S_2O_3^{2-}$. Meio HCl 1 mol/L e 300 ppm Cu(II), na presença de 1,2 mmol/L de $S_2O_3^{2-}$ e usando um tempo de acumulação de 240 s. ... 144

Figura II. 66 – Estudo do efeito da ordem pela qual os reagentes são adicionados sobre a intensidade do pico de As(III). Voltamogramas efectuados no meio HCl 1 mol/L, 300 ppm Cu^{2+} e 0,80 mmol/L $S_2O_3^{2-}$ para uma solução de 20 ppb de As(V). Ordem de adição dos reagentes: 1) HCl/ As(V)/ $S_2O_3^{2-}$/ Cu^{2+}; 2) HCl/ As(V)/ Cu^{2+}/ $S_2O_3^{2-}$; 3) HCl/ Cu^{2+}/ $S_2O_3^{2-}$/ As(V); 4) HCl/ Cu^{2+}/ As(V)/ $S_2O_3^{2-}$; 5) HCl/ $S_2O_3^{2-}$/ As(V)/ Cu^{2+}; 6) HCl/ $S_2O_3^{2-}$/ Cu^{2+}/ As(V). ... 145

Figura II. 67 – Efeito da adição sucessiva de padrão: a) 8 ppb de As(V) em meio HCl 1 mol/L, 0,80 mmol/L $S_2O_3^{2-}$ e 400 ppm de Cu(II); b) *a* + 8 ppb As(V) = 16 ppb de As(V); c) 16 ppb de As(V) em meio HCl 1 mol/L, 0,80

mmol/ $S_2O_3^{2-}$ e 400 ppm de Cu(II); d) *c* + 8 ppb de As(V) = 24 ppb As(V); e) 24 ppb de As(V) em meio HCl 1 mol/L, 0,80 mmol/L $S_2O_3^{2-}$ e 400 ppm de Cu(II). 147

Figura II. 68 - Estudo da concentração de HCl no meio electrolítico para a determinação do As(total) sobre uma solução a A) 0, B) 2 e C) 5 ppb de As(V) em meio 300 ppm de Cu(II) e 0,80 mmol/L de $S_2O_3^{2-}$ (t_{desar} 10 min, E_d – 0,40V, t_{ac} 240s, t_{eq} 8s, *f* 500Hz, E_s 2mV, *A* 60mV); D) 8 ppb de As(V) em meio 500 ppm de Cu(II) e 0,80 mmol/L de $S_2O_3^{2-}$ (t_{desar} 10 min, E_d –0,40V, t_{ac} 240s, t_{eq} 8s, *f* 300Hz, E_s 2mV, *A* 40mV). Os valores das concentrações de HCl estudadas, em mol/L, estão representados junto aos respectivos voltamogramas. 148

Figura II. 69 – Estudo do tempo de estabilização após preparação de uma solução A) 1 e B) 5 ppb de As(V) em meio 300 ppm de Cu(II) e 0,80 mmol/L de $S_2O_3^{2-}$. Os tempos de estabilidade testados, em min, encontram-se referenciados na figura, junto aos respectivos voltamogramas. 150

Figura II. 70 – Sobreposição dos voltamogramas para as soluções de As(V) referentes às concentrações de Cu(II) no meio de 200, 300, 400 e 500 ppm, para t_{ac} de 240s e para as duas concentrações mais elevadas de redutor $S_2O_3^{2-}$ testadas: 0,80 mmol/L, voltamogramas da fila superior; e 1,2 mmol/L, voltamogramas da fila inferior. Concentrações de As(V) em ppb: I) 0; II) 2,0; III) 5,0; IV) 10; V) 20. 152

Figura II. 71 – Sobreposição dos voltamogramas para as soluções de As(III) referentes às concentrações de Cu(II) no meio de 200, 300, 400 e 500 ppm, para t_{ac} de 240s e para as duas concentrações mais elevdas de redutor $S_2O_3^{2-}$ testadas: 0,80 mmol/L, voltamogramas da fila superior; e 1,2 mmol/L, voltamogramas da fila inferior. Concentrações de As(III) em ppb: I) 0; II) 2,0; III) 5,0; IV) 10; V) 20. 152

Figura II. 72 – Estudo do tempo de desarejamento da solução na célula voltamétrica, tdesar. Os valores testados encontram-se junto aos respectivos voltamogramas. A) Solução 8 ppb de As(V) em meio HCl 1 mol/L, 300 ppm de Cu(II) e 0,80 mmol/L de $S_2O_3^{2-}$; B) solução 4 ppb de As(V) em meio HCl 1 mol/L, 300 ppm de Cu(II) e 0,80 mmol/L de $S_2O_3^{2-}$ 155

Figura II. 73 - Estudo do tempo de equilíbrio, t_{eq}, para uma solução 8 ppb de As(V) em meio HCl 1 mol/L, 500 ppm de Cu(II) e 0,80 mmol/L de $S_2O_3^{2-}$. Os valores testados encontram-se junto aos respectivos voltamogramas. 155

Figura II. 74 - Estudo do tempo de acumulação, t_{ac}. Os valores testados encontram-se junto aos respectivos voltamogramas. A) Voltamogramas para uma solução 8 ppb de As(V) em meio HCl 1 mol/L, 500 ppm de Cu(II) e 0,80 mmol/L de $S_2O_3^{2-}$; B) representação gráfica da variação da intensidade de pico com o tempo de acumulação 156

Figura II. 75 - Estudo do potencial de acumulação, E_d, para uma solução 8 ppb de As(V) em meio HCl 1 mol/L, 500 ppm de Cu(II) e 0,80 mmol/L de $S_2O_3^{2-}$. Os valores testados encontram-se junto aos respectivos voltamogramas... 157

Figura II. 76 - Estudo do potencial de impulso, E_s, para uma solução 1 ppb de As(V) em meio HCl 1 mol/L, 300 ppm de Cu(II) e 0,80 mmol/L de $S_2O_3^{2-}$. Os valores testados encontram-se junto aos respectivos voltamogramas. 157

Figura II. 77 - Estudo da amplitude da onda, *A*, para uma solução 1 ppb de As(V) em meio HCl 1 mol/L, 300 ppm de Cu(II) e 0,80 mmol/L de $S_2O_3^{2-}$. Os valores testados encontram-se junto aos respectivos voltamogramas. 158

Figura II. 78 - Estudo da frequência da onda, *f*, para uma solução 1 ppb de As(V) em meio HCl 1 mol/L, 300 ppm de Cu(II) e 0,80 mmol/L de $S_2O_3^{2-}$. Os valores testados encontram-se junto aos respectivos voltamogramas. 158

Figura II. 79 - Estudo da velocidade de agitação, para uma solução 8 ppb de As(V) em meio HCl 1 mol/L, 500 ppm de Cu(II) e 0,80 mmol/L de $S_2O_3^{2-}$. Os valores testados encontram-se junto aos respectivos voltamogramas. 159

Figura II. 80 - Estudo da temperatura da solução na célula, para uma solução 8 ppb de As(V) em meio HCl 1 mol/L, 500 ppm de Cu(II) e 0,80 mmol/L de $S_2O_3^{2-}$. Os valores testados encontram-se junto aos respectivos voltamogramas. 159

Figura II. 81 - Estudo do tamanho da gota de Hg, para uma solução 8 ppb de As(V) em meio HCl 1 mol/L, 500 ppm de Cu(II) e 0,80 mmol/L de $S_2O_3^{2-}$. Os valores testados encontram-se junto aos respectivos voltamogramas. 160

Figura II. 82 - Estudo do efeito do desarejamento da H_2O desionizada usada na preparação das soluções 0 e 8,0ppb As(V) em meio HCl 1 mol/L / 0,80mmol/L $S_2O_3^{2-}$/ 500 ppm Cu(II) (t_{desar}=10min, E_d=-0,40V, t_d=240s, t_{eq}=8s, *f*=300Hz, E_S=2mV, *A*=40mV). Para os voltamogramas assinalados com desarej. (a vermelho) a solução padrão mãe de As(V), a solução mãe de Cu^{2+} e a H_2O desionizada foram previamente desarejadas com árgon, para os voltamogramas assinalados com não desarej. (a azul) a H_2O desionizada não foi previamente desarejada com árgon. 161

Figura II. 83 - Estudo da repetibilidade através de 10 leituras consecutivas sobre a mesma solução. t_{argon}=10min, E_d=-0,40V, t_d=240s, t_{eq}=8s, *f*=300Hz, E_S=2mV, *A*=40mV, 8,0ppb As(V), meio HCl 1 mol/L, 0,80mmol/L $S_2O_3^{2-}$ e 500ppm Cu^{2+}. 161

Figura II. 84- Estudo da reprodutibilidade sobre uma solução 8 ppb de As(V) em meio HCl 1 mol/L, 0,80 mmol/L de $S_2O_3^{2-}$ e 500 ppm de C(II) (t_{argon}=10min, E_d=-0,40V, t_d=240s, t_{eq}=8s, *f*=300Hz, E_S=2mV, *A*=40mV). A) 10 leituras sobre 10 soluções independentes lidas imediatamente após a preparação (t_{estab} = 0) e em que as

soluções mãe de As(V), Cu(II) e H_2O desionizada foram previamente desarejadas com argon; B) 3 leituras sobre 3 soluções independentes lidas após 2 h da preparação (t_{estab} = 2h) e em que as soluções mãe de As(V), Cu(II) e H_2O desionizada foram previamente desarejadas com argon; C) 3 leituras sobre 3 soluções independentes lidas após 2 h da preparação (t_{estab} = 2h) e em que as soluções mãe de As(V), Cu(II) e H_2O desionizada não foram previamente desarejadas com argon. 163

Figura II. 85 – Reavaliação da concentração ideal de $S_2O_3^{2-}$ para o doseamento de As(total) em meio HCl 1 mol/L e 500 ppm de Cu(II). A) 2 ppb de As(V); B) 20 ppb de As(V); C) 2 ppb de As(III); D) 20 ppb de As(III). As concentrações do redutor $S_2O_3^{2-}$ estão referenciadas junto aos voltamogramas, em mmol/L..... 165

Figura II. 86 – Comparação de voltamogramas de soluções da mesma concentração (2 e 20 ppb) de As(V) e As(III) em meio HCl 1 mol/L e 500 ppm de Cu(II), para um mesmo valor de $S_2O_3^{2-}$. A) 2,4 mmol/L $S_2O_3^{2-}$; B) 3,2 mmol/L de $S_2O_3^{2-}$..... 166

Figura II. 87 – Comparação de voltamogramas de soluções de As(V) de igual concentração, em meio HCl 1 mol/L, $S_2O_3^{2-}$ 3,2 mmol/L e Cu(II) 500 ppm, mas com tempos de estabilização diferentes: a) 2 ppb de As(V) para t_{estab} = 0; b) 2 ppb de As(V) para t_{estab} = 27 h; c) 20 ppb de As(V) para t_{estab} = 0; d) 20 ppb de As(V) para t_{estab} = 27 h. 167

Figura II. 88 – Curvas de calibração na gama de concentrações de 1 a 100 ppb, obtidas a partir de soluções padrão de: A) As(V) e B) As(III), para quatro valores de frequência: (●) 500, ( ) 800, (▲) 1000 e (■) 1200 Hz. Meio HCl 1 mol/L, 0,80 mmol/L de $S_2O_3^{2-}$ e 300 ppm de Cu(II)..... 170

Figura II. 89 - Curva de calibração na gama de concentrações de 1 a 100 ppb, obtida a partir de soluções padrão de As(V), usando uma *f* de 300 Hz, em meio HCl 1 mol/L, 500 ppm de Cu(II) e duas concentrações de $S_2O_3^{2-}$ de (●) 0,80 e (▲) 3,2 mmol/L. A) totalidade dos pontos ensaiados B) pormenor da curva na zona dos 0 a 8 ppb. 171

Figura II. 90 – Variação do potencial de pico, E_p, em função da concentração de As(total), na gama de concentrações de 1 a 100 ppb, obtidas a partir de soluções padrão de: A) As(V) para quatro valores de frequência: (●) 500, ( ) 800, (▲) 1000 e (■) 1200 Hz; B) As(III), para quatro valores de frequência: (●) 500, ( ) 800, (▲) 1000 e (■) 1200 Hz; C) As(V) para um valor de frequência de 300Hz e dois valores de concentração de $S_2O_3^{2-}$: (●) 0,8 e (▲) 3,2 mmol/L. Meio HCl 1 mol/L, 0,80 mmol/L de $S_2O_3^{2-}$ e 300 ppm de Cu(II) para A) e B) e 500ppm Cu(II) para C)..... 171

Figura II. 91 - Representação gráfica da (A) altura de pico e da (B) área de pico em função da concentração de As(V)..... 172

Figura II. 92 – Curvas de calibração obtidas pelo método 1 (■) automático (2 pontos de linha de base / método da tangente) e pelo método 3 (●) semi-automático (2 pontos de linha de base situados à mesma altura e definidos pelo utilizador / método da recta paralela ao eixo dos *xx*)..... 173

Figura II. 93 – Curvas de calibração para As(V) em meio HCl 1 mol/L, 300 ppm de Cu(II) e 3,2 mmol/L de $S_2O_3^{2-}$ obtidas: 1) sem subtracção do voltamograma do branco (●); 2) com subtracção do voltamograma do branco (■). 173

Figura II. 94 – Aspecto dos voltamogramas de soluções de baixa concentração em As(V) (1 e 2 ppb): A) antes de se subtrair o voltamograma do branco; B) depois de se subtrair o voltamograma do branco. Na figura A *b* corresponde ao voltamograma do branco e na figura B *b* corresponde ao voltamograma resultante da subtracção entre voltamogramas de dois brancos. O branco corresponde ao meio electrolítico HCl 1 mol/L, 300 ppm Cu(II) e 3,2 mmol/L de $S_2O_3^{2-}$ 174

Figura II. 95 - Efeito das espécies consideradas não interferentes sobre a I_p do As(total). 178

Figura II. 96- Efeito interferente do HS^- sobre a I_p do As(total). 181

Figura II. 97 - Efeito interferente do $S_2O_3^{2-}$ sobre a I_p do As(total). 181

Figura II. 98 - Efeito interferente do Cd^{2+} sobre a I_p do As(total). 182

Figura II. 99 - Efeito interferente do Se^{4+} sobre a I_p do As(total)..... 182

Figura II. 100 – Sinal voltamétrico do Se^{4+} sob as condições químicas e instrumentais para o doseamento de As(total)..... 183

Figura II. 101 - Efeito interferente do Bi^{3+} sobre a I_p do As(total). 183

Figura II. 102 - Efeito interferente do Sn^{4+} sobre a I_p do As(total). 184

Figura II. 103 - Efeito interferente do Sb^{3+} sobre a I_p do As(total). 185

Figura II. 104 - Efeito interferente do Te^{4+} sobre a I_p do As(total). 185

Figura II. 105 - Efeito interferente do Mo^{6+} sobre a I_p do As(total). 186

PARTE III

Figura III. 1– Localização das águas minerais naturais portuguesas quanto A) ao seu quimismo e B) à temperatura (figura retirada de [5]).....193

Figura III. 2 – Principais falhas, cisalhamentos e zonas de carreamento de Portugal (adapt. do Mapa Geológico de Portugal do IGM, 1998 [93]).....194

Figura III. 3– Furos de captações onde se procede à recolha de amostras de: (A) Água Mineral Gasocarbónica, (B) Água de Nascente, (C) Água Mineral Sulfúrea.....197

Figura III. 4 – Sistema para colheita de amostras de água com desarejamento por N_2: A) representação esquemática; B) fotografia da colheita à boca do furo.....198

Figura III. 5 – Representação esquemática do sistema de desarejamento utilizado para remoção do CO_2 livre das águas gasocarbónicas.....201

Figura III. 6 – Estudo do efeito do tempo de desarejamento prévio da amostra de água gasocarbónica na I_p do As(III).....201

Figura III. 7 – Variação das concentrações de As(III) e As(V) em função do desarejamento com azoto e da concentração de HCl utilizados para conservação da amostra. As amostras desarejadas com N_2 estão designadas no eixo dos *xx* com o símbolo N2. A designação **nd** significa que, neste caso, o As(total) (consequentemente o As(V)) não foi determinado.....203

Figura III. 8 - Comparação das concentrações de As(III) e As(total) em amostras não preservadas com HCl e as mesmas preservadas em 0,05 mol/L de HCl (as leituras nas amostras sem HCl e com 0,05 mol/L HCl foram efectuadas no mesmo dia).....205

Figura III. 9 – Efeito da concentração de Fe(II) sobre a I_p do As(III) numa água gasocarbónica (engarrafada). Solução amostra (■), solução amostra adicionada de 40 ppm de Fe(II) (▲), solução amostra adicionada de 8 ppb de As(III) e x ppm de Fe(II) (●), com x = 0 - 0,4 - 1,2 - 3,2 – 7 – 11 – 19 - 35 ppm de Fe(II).....207

Figura III. 10 – Esquema do processo de engarrafamento de uma água mineral gasocarbónica.....209

Figura III. 11 – Voltamogramas das amostras (diluídas 1,25x) colhidas nos vários pontos do processo de engarrafamento e acidificadas a 0,1 mol/L de HCl: DR – depósito de recepção; D2 – depósito de decantação D2; D4 – depósito de decantação D4; A3 – depósito de aprovisionamento (brn – branco; 0,8 ppb As(III) – solução padrão de As(III) para comparação; 2 ppb As(V) – solução padrão de As(V) para comparação).....209

Figura III. 12 – Concentração do As(total) inorgânico e concentração do Fe(dissolvido) presente na amostra de água gasocarbónica em vários pontos do processo de engarrafamento: DR – depósito de recepção; D2 – depósito de decantação D2; D4 – depósito de decantação D4; A3 – depósito de aprovisionamento A3.....210

Figura III. 13 – Efeito do arejamento em Águas Minerais Sulfúreas na concentração do As(III). A) coluna azul (■): concentrações de As(III) nas amostras sujeitas a arejamento (via compressor) durante uma noite; coluna castanha (■): concentrações de As(III) nas amostras não desarejadas; B) Razão da concentração de As(III) entre a amostra não arejada e a arejada. C) Fotografia do sistema de arejamento das tomas de águas sulfúreas.....213

Figura III. 14 - Resultados obtidos para a especiação do arsénio inorgânico em Águas Naturais. Águas de Nascente Lisas: L1 - L5; Águas Minerais Sulfúreas: S8 - S27; Águas Minerais Gasocarbónicas: G1 - G32.....222

PARTE IV

Figura IV. 1 – Representação das estruturas químicas dos compostos DMTD e APDC.....236

Figura IV. 2 - Estudo do potencial de acumulação, E_{ac}, em meio HCl 1 mol/L, sobre uma solução, de (a) 0,8 mmol/L de DMTD, (b) 4 ppb de As(III) em 0,8 mmol/L de DMTD e (c) 12 ppb de As(III) em 0,8 mmol/L de DMTD. Potenciais de acumulação estudados: (A) –0,10 V, (B) –0,20 V, (C) –0,30 V (t_{desar} 5min, t_{eq} 8s, t_{ac} 60s, *f* 300Hz, E_s 2mV, *A* 40mV, varrimento de E de +0,20 a –1,3 V).....237

Figura IV. 3 - Estudo do tempo de acumulação, t_{ac}, em meio HCl 1 mol/L, sobre uma solução: (A) 8 mmol/L de DMTD; (B) 4 ppb de As(III) em 8 mmol/L de DMTD (t_{desar} 5min, t_{eq} 8s, E_{ac} –0,20V, *f* 300Hz, E_s 2mV, *A* 40mV).....237

Figura IV. 4 – (A) Efeito do aumento da concentração de DMTD sobre uma solução de 12 ppb de As(III) em meio HCl 1 mol/L. Concentração de DMTD em mmol/L: (a) 0,8 e (b) 4,8. (B) Efeito do aumento da concentração de As(III) sobre uma solução a 8 mmol/L de DMTD. Concentrações de As(III) em ppb: (a) 0; (b) 4; (c) 12 (t_{desar} 5min, t_{eq} 8s, t_{ac} 60s, E_{ac} –0,20V, *f* 300Hz, E_s 2mV, *A* 40mV).....238

Figura IV. 5 – Efeito do pH (meio HCl) sobre uma solução 0,12 mmol/L de DMTD: (A) na ausência de As(III); (B) com 20 ppb de As(III) (t_{desar} 5min, t_{eq} 8s, t_{ac} 60s, E_{ac} –0,20V, *f* 300Hz, E_s 2mV, *A* 40mV).....238

Figura IV. 6 – Estudo do potencial de acumulação, E_{ac}, em meio HCl 1 mol/L, sobre uma solução, de (a) 0,5 mmol/L de APDC e (b) 4 ppb de As(III) em 0,5 mmol/L de APDC. Potenciais de acumulação estudados: (A) –0,20 V, (B) –0,25 V, (C) –0,30 V, (D) –0,35 V, (E) –0,40 V e (F) –0,50 V (t_{desar} 5min, t_{eq} 8s, t_{ac} 33s, *f* 300Hz, E_s 2mV, *A* 40mV, varrimento de E de –0,10 a –0,80 V).....239

Figura IV. 7 – Estudo do tempo de acumulação, t_{ac}, sobre uma solução 4 ppb de As(III) com 0,5 mmmol/L de APDC, em meio HCl 1 mol/L (t_{desar} 5min, t_{eq} 8s, E_{ac} –0,20 V, *f* 300Hz, E_s 2mV, *A* 40mV, varrimento de E de –0,10 a –0,80 V).....240

Figura IV. 8 – Voltamogramas para uma solução 4 ppb em As(III), em 0,5 mmol/L de APDC, meio HCl 1mol/L, com potenciais iniciais de varrimento, E_i, diferentes: a) –0,10V; b) 0V; c) +0,10V; d) +0,20V (t_{desar} 5min, t_{eq} 8s, t_{ac} 60s, E_{ac} –0,20 V, *f* 300Hz, E_s 2mV, *A* 40mV). A) Voltamogramas na gama total do potencial de varrimento (+0,20 a –0,80V); B) pormenor de A referente somente à zona de potencial de interesse (-0,15 a –0,80 V).....240

Figura IV. 9 – Voltamogramas de soluções de APDC (sem As(III)) a várias concentrações, em meio HCl 1 mol/L, obtidos com um potencial inicial de varrimento de (A) +0,10V e de (B) –0,10V.....241

Figura IV. 10 – Voltamogramas de soluções 0,5 mmol/L de APDC, (A) e (B), e 1,0 mmol/L de APDC, (C) e (D), em meio HCl 1 mol/L e na presença das seguintes concentrações de As(III), em ppb: a) 0; b) 4, c) 8. Voltamogramas de (A) e (C) obtidos com um potencial inicial de varrimento de +0,10V; voltamogramas de (B) e (D) com um E_i de –0,10V (t_{desar} 5min, t_{eq} 8s, t_{ac} 60s, E_{ac} –0,20V, *f* 300Hz, E_s 2mV, *A* 40mV).....242

Figura IV. 11 – Sensibilidade do pico de As(III), em meio HCl 1 mol/L e 1,0 mmol/L de APDC, para três t_{ac} de (A) 0s, (B) 60s e (C) 180s, com aplicação de um E_i de varrimento de –0,10V. Concentrações de As(III) testadas, em ppb: 0, 4, 8, 12 e 16 (t_{desar} 5min, t_{eq} 8s, E_{ac} –0,20V, *f* 300Hz, E_s 2mV, *A* 40mV).....242

Figura IV. 12 - Sensibilidade do pico de As(III), em meio HCl 1 mol/L e 1,0 mmol/L de APDC, para concentrações de As(III) inferiores a 1 ppb, a dois t_{ac} de (A) 60s e (B) 120s, com aplicação de um E_i de varrimento de –0,10V. Concentrações de As(III) testadas, em ppb: 0; 0,08; 0,12; 0,16; 0,20; 0,40 e 0,80 (t_{desar} 5min, t_{eq} 8s, E_{ac} – 0,20V, *f* 300Hz, E_s 2mV, *A* 40mV).....243

Figura IV. 13 – Gráfico representativo das curvas de calibração correspondentes aos valores de I_p a cerca de –0,55V para t_{ac} de 60s (—) e –0,59V para t_{ac} de 120s (¡). Os respectivos parâmetros estão representados na tabela.....243

Figura IV. 14 – (A) mini-coluna C-8 inserida numa rolha de borracha perfurada; (B) adaptação da coluna ao kitasato; (C) sistema de vácuo e ampôla com metanol para condicionamento da coluna.....244

Figura IV. 15 – (A) Recolha do complexo As(III)-APDC, para um tubo de quartzo de 25 mL, por extracção com 5 mL de solução MeOH - 1% HNO_3; (B) fase de aquecimento para destruição do complexo As(III)-APDC e evaporação para concentração do As(III) e eliminação do metanol.....245

Figura IV. 16 –(A) Comportamento voltamétrico de uma solução de metanol em HNO_3 1% e (B) efeito do metanol sobre o pico de As(III), em meio HCl 1 mol/L e 50 ppm de Cu(II), sem processo de complexação-extracção com APDC.....246

Figura IV. 17 – Solução de 4 ppb As(III) em meio HCl 1 mol/L e 50 ppm de Cu(II). (a) método normal; (b) método normal mas na presença de 10 mL de MeOH-HNO_3 1%; (c) método de complexação com 2% APDC e extracção com 10 mL de MeOH-HNO_3 1%.....247

Figura IV. 18 – (A) Efeito da concentração de metanol sobre uma solução padrão de 0,40 ppb de As(III) em meio HCl 1 mol/L e 50 ppm de Cu(II). (B) Curva de calibração com As(III) efectuada em meio HCl 1mol/L, 50 ppm de Cu(II) e 8% de metanol (t_{desar} 10min, t_{eq} 8s, E_{ac} –0,39V, t_{ac} 35s, *f* 300Hz, E_s 2mV, *A* 40mV).....248

Figura IV. 19 – Ensaios com complexação em 0,01% APDC e extracção com 5mL de MeOH-1% HNO_3, sem o passo de aquecimento.....248

Figura IV. 20 – Importância do passo de aquecimento na obtenção de picos voltamétricos para As(III). Soluções de As(III) de 0, 4, 8 e 12 ppb, após complexação com 0,01% APDC , extracção com 5 mL de MeOH-1% HNO_3 e processo de aquecimento-evaporação.....249

Figura IV. 21 - Comparação de intensidades de pico para uma solução de 12 ppb de As(III) em meio HCl 1 mol/L sujeita (a) ao método normal (sem complexação-extracção nem aquecimento), (b) à adição de 5 mL de MeOH-1% HNO_3 e aquecimento mas não sofrendo o processo de complexação-extracção, (c) à complexação na mini-coluna com 0,01%APDC e extracção com MeOH-1% HNO_3 e aquecimento, (d) à complexação na mini-coluna com 0,01%APDC e extracção com MeOH-1% HNO_3 sem aquecimento.....250

Figura IV. 22 – Comparação de voltamogramas de soluções de 4 ppb de As(III) sujeitas ao processo de complexação-extracção-aquecimento, mas em que numa se utilizou como solução de extracção (a) MeOH-1%HCl e noutra (b) MeOH-1%HNO_3. 250

Figura IV. 23 – Estudo do tempo da fase de aquecimento do extracto APDC-As(III) em MeOH-1% HNO_3, para uma solução de 12 ppb de As(III). 251

Figura IV. 24 – Estudo da concentração de APDC a utilizar na impregnação da mini-coluna C-8. Soluções analisadas em meio HCl 1 mol/L e 50 ppm de Cu(II). (A) Solução padrão 12 ppb de As(III) (a) sem extracção nem aquecimento (termo de comparação); (b) após complexação com 0,01% APDC, extracção com 5 mL de MeOH-1% HNO_3 e aquecimento; (c) após complexação com 2% APDC, extracção com 5 mL de MeOH-1% HNO_3 e aquecimento. (B) Solução padrão 20 ppb de As(III) após complexação com 0% (solução para comparação, método normal sem ELS), 0,01%, 0,05% e 0,1% de APDC, extracção com 5 mL de MeOH-1% HNO_3 e aquecimento....251

Figura IV. 25 – Soluções de 12 ppb de As(III) em meio HCl 1mol/L e 50 ppm de Cu(II) após complexação com 0,01% APDC, extracção e aquecimento. (A) Estudo da concentração de HNO_3 em 5 mL de solução de MeOH: (a) sem processo de complexação-extracção-aquecimento; (b) com 0,5% HNO_3; (c) com 1% HNO_3; (d) com 2% HNO_3. (B) Estudo do volume de solução MeOH-0,5%HNO_3: (a) 5 mL, (b) 10 mL....252

Figura IV. 26 – Curvas de calibração para As(III) obtidas utilizando o processo de ELS e análise por SW-CSV. A curva B1 foi efectuada 26 dias após a curva A1....253

ANEXOS

Figura A. 1- Estudo das possíveis interferências por parte de algumas espécies que constituem a matriz maioritária e vestigiária das águas naturais sobre o pico de uma solução 8 ppb de As(III) em meio HCl 1 mol/L e 35 ppm de Cu(II). As espécies e suas concentrações em estudo estão assinaladas nos respectivos voltamogramas. 257

Figura A. 2 – Estudo dos agentes redutores sobre uma solução 20 ppb de As(V) em meio HCl 1 mol/L e 45 ppm Cu(II). Concentrações em mmol/L: A) Cloreto de hidroxilamónio: a) 0; b) 30; c) 150; d) 180; e) 220. B) Ácido oxálico: a) 0; b) 0,33; c) 1,7; d) 4,8. C) Iodeto de potássio: a) 0; b) 0,33; c)1,0; d) 5,4. D) Ácido ascórbico: a) 0; b) 0,33; c) 0,48; d) 10. E) Cloreto de hidrazínio: a) 0; b) 3,8; c) 27; d) 77; e) 270. F) Bissulfito de potássio: a) 0; b) 0,33; c) 0,67; d) 3,8; e) 9,9. G) Sulfito de sódio, com 1 h de aquecimento a 100ºC: a) 0; b) 110; c) 200; d) 320. H) Tiossulfato de sódio: a) 0; b) 0,67; c) 1,3; d) 2,0; e) 2,7. 260

Figura A. 3- Estudo da concentração do sulfito de sódio sobre uma solução de: A) 20 ppb de As(V) e B) 20 ppb de As(III), em meio HCl 1 mol/L e 45 ppm Cu^{2+}, com 45 min de aquecimento a 100ºC. Concentrações de Na_2SO_3, em mol/L: a) 0; b) 0,11; c) 0,20; d) 0,32. 261

Figura A. 4 - Estudo dos tempos de aquecimento numa solução de 20 ppb de As(V) em meio HCl 1 mol/L e 45 ppm Cu^{2+}, com aquecimento a 100ºC. A) 0,11 mol/L de SO_3^{2-} B) 0,20 mol/L de SO_3^{2-}. Tempos de aquecimento em min: a) 45; b) 60; c) 75; d) 90. 261

Figura A. 5 - Estudo do tempo de remoção do SO_2 por borbulhamento de ar, numa solução de 20 ppb de As(V) em meio HCl 1 mol/L e 45 ppm Cu^{2+}, com aquecimento a 100ºC e 0,20 mol/L de SO_3^{2-}: a) 45 min de aquecimento e 2min de arejamento; b) 45 min de aquecimento e 10min de arejamento; c) 60 min de aquecimento e 2min de arejamento; d) 60 min de aquecimento e 10min de arejamento....262

Figura A. 6- Estudo do tempo de remoção do SO_2 por borbulhamento de árgon, em meio HCl 1 mol/L e 45 ppm Cu^{2+}, com aquecimento a 100ºC e 0,20 mol/L de SO_3^{2-}: a) 20 ppb de As(V) e b) 20 ppb de As(III) com 60min de aquecimento e 15 min de desarejamento; c) 20 ppb de As(III) e d) 20 ppb de As(V) com 90min de aquecimento e 30 min de desarejamento; e) 20 ppb de As(III) com 60min de aquecimento, 15 min de desarejamento e sem SO_3^{2-}; f) 20 ppb As(III) com 90min de aquecimento, 15 min de desarejamento e sem SO_3^{2-}; g) 20 ppb As(III) sem aquecimento, sem desarejamento e sem SO_3^{2-}. 262

Figura A. 7 - Estudo da perda de As(III) durante o processo de redução em três meios diferentes, com 0,20 mol/L de SO_3^{2-}, 60 min de aquecimento a 80ºC e 15 min de desarejamento com argon, sobre uma solução A) 20 ppb de As(V) e B) 20 ppb de As(III): a) meio só aquoso; b) meio cerca de 1% de ácido sulfúrico; c) meio electrolítico HCl 1 mol/L e 45 ppm Cu(II). 264

Figura A. 8 - Estudo do tiossulfato de sódio a quente como agente redutor de As(V) a As(III) em meio HCl 1 mol/L e 45 ppm Cu(II), sobre uma solução 80 ppb de As(V). Concentração de $S_2O_3^{2-}$ em mmol/L: a) 0,80 e 10 min de aquecimento; b) 1,6 e 10 min de aquecimento; c) 0,80 e 30 min de aquecimento; d) 1,6 e 30 min de aquecimento. 265

Figura A. 9 – Voltamogramas (E *vs* Ag/ AgCl/ KCl 3 mol/L) em meio HCl 1 mol/L, para diferentes concentrações de Cu(II) e de redutor $S_2O_3^{2-}$ no meio, para cinco concentrações de As(V), em ppb: I) 0; II) 2; III) 5; IV) 10; V)

20. Os tempos de acumulação testados (0, 60, 120 e 240 s) encontram-se assinalados nos voltamogramas. Ensaio 1A a 1E: 200 ppm Cu(II) e 0,10; 0,20; 0,40 e 1,2 mmol/L de $S_2O_3^{2-}$. 266

Figura A. 10 - Voltamogramas (E *vs* Ag/ AgCl/ KCl 3 mol/L) em meio HCl 1 mol/L, para diferentes concentrações de Cu(II) e de redutor $S_2O_3^{2-}$ no meio, para cinco concentrações de As(III), em ppb: I) 0; II) 2; III) 5; IV) 10; V) 20. Os tempos de acumulação testados (0, 60, 120 e 240 s) encontram-se assinalados nos voltamogramas. Ensaio 5A a 5E: 200 ppm Cu(II) e 0,10; 0,20; 0,40 e 1,2 mmol/L de $S_2O_3^{2-}$. 270

Figura A. 11 – Estudo das possíveis interferências por parte de algumas espécies que constituem a matriz maioritária e vestigiária das águas naturais sobre o pico de uma solução 8 ppb de As(V) em meio HCl 1 mol/L, $S_2O_3^{2-}$ 3,2 mmol/L e 300 ppm de Cu(II) (composição da solução de referência designada por *ref* nos voltamogramas). As espécies e suas concentrações em estudo estão assinaladas nos respectivos voltamogramas. 278

Figura A. 12 – Ensaios preliminares sobre amostras de águas naturais para verificar o modo como os vários tipos de águas reagem às condições químico-instrumentais do método de determinação do As(III). 280

Figura A. 13 - Recta de Regressão Linear para comparação dos métodos analíticos EEO-ICP-GH e SW-CSV para a determinação do As(total) em diversos tipos de águas naturais. 283

ÍNDICE DE TABELAS

PARTE I

Tabela I. 1- Distribuição aproximada da água na Terra (adaptação da tabela 1.5 da pág. 30 de [3]) 3

Tabela I. 2 - Ocorrências Termais Portuguesas e suas características terapêuticas [6] 19

Tabela I. 3 - Classificação da água de acordo com a temperatura à emergência e com base na concentração total de sólidos dissolvidos (valores para CTSD retirados da Tab. 11-2, pág. 420, de [4]). 22

Tabela I. 4 - Menções de rotulagem permitidas para as águas naturais de consumo humano (valores retirados do Anexo (III) de [8] e do ponto 7.8.1 de [9]). 22

Tabela I. 5 - Valores Máximos Recomendáveis (VMR) e Valores Máximos Admissíveis (VMA) para alguns metais e metalóides preconizados por lei para águas superficiais destinadas a consumo humano (Anexo I de [9]). 23

Tabela I. 6 – Toxicidade de algumas espécies em águas naturais (tabela adaptada da Tab.2 de [11]). 24

Tabela I. 7 - Alguns compostos de arsénio presentes na água e nos alimentos consumidos pelo Homem (adaptado da tab. 3-1 de [16]) 32

Tabela I. 8 – Alguns valores de arsénio total encontrados em animais de água doce e marinhos, assim como em animais, vegetais terrestres e alguns produtos derivados destes (valores coligidos das págs. 50, 52 e 53 de [16]). 37

Tabela I. 9 – Métodos de determinação de arsénio e respectivos *LD*. 46

Tabela I. 10 – Métodos de determinação de espécies vestigiárias e respectivos *LD*. 48

PARTE II

Tabela II. 1 - Técnicas voltamétricas e respectivas formas de potencial e limites de detecção. 57

Tabela II. 2 - Parâmetros de pico para 5 ppb As(III) em meio HCl 1 mol/L e valores crescentes de Cu^{2+} 72

Tabela II. 3 - Parâmetros de pico para as várias concentrações de Cl^-, para uma solução 24 ppb em As(III) no meio ácido (HCl, HNO_3, H_3PO_4 ou H_2SO_4) pH 0 e 40 ppm Cu^{2+} 83

Tabela II. 4 - Ensaios de repetibilidade da leitura para HCl 1,0 mol/L e HCl 1,1 mol/L 101

Tabela II. 5 - Reprodutibilidade para o meio HCl 1,1 mol/L / 50 ppm Cu^{2+} 103

Tabela II. 6 - Condições químicas e instrumentais optimizadas para a determinação da espécie As(III) 107

Tabela II.7 - Estimativa dos limites de detecção, *LD*, e de quantificação, *LQ*, para a metodologia de determinação do As(III) (t_d = 40s) com base nos valores médios dos parâmetros das curvas de calibração. 117

Tabela II. 8 - Estimativa dos limites de detecção, *LD*, e de quantificação, *LQ*, para a metodologia de determinação do As(III) (t_d = 40s) com base nos valores dos desvios padrão associados à média da concentração de soluções de As(III) de baixa concentração 118

Tabela II. 9 - Valores máximos de algumas espécies presentes nas águas naturais 120

Tabela II. 10 – Quadro resumo das espécies interferentes e concentrações a partir das quais esse efeito se faz sentir para o método de determinação do As(III) 131

Tabela II. 11 - Parâmetros de pico para as soluções de 20 ppb de As(V) aos vários tempos de estabilização 150

Tabela II. 12 – Ensaios de repetibilidade da leitura sobre uma solução 8 ppb em As(V) em meio HCl 1 mol/L, 0,80 mmol/L $S_2O_3^{2-}$ e 500 ppm Cu^{2+} 162

Tabela II. 13 – Estudos de reprodutibilidade sobre soluções com 8 ppb de As(V) em meio HCl 1 mol/L, 0,80 mmol/L $S_2O_3^{2-}$ e 500 ppm de Cu(II), para tempos de estabilização 0 e de 2 h 163

Tabela II. 14 – Valores da I_p para as soluções de As(III) e As(V) para o meio HCl 1 mol/L, $S_2O_3^{2-}$ 3,2 mmol/L e 500 ppm de Cu(II), para os dois tempo de estabilização estudados: 0 e 27 h. 167

Tabela II. 15 – Condições químicas e instrumentais optimizadas para a determinação do As(total) 168

Tabela II. 16– Estimativa dos limites de detecção, *LD*, e de quantificação, *LQ*, para a metodologia de determinação do As(total) (t_d = 180s) com base nos valores médios dos parâmetros das curvas de calibração. 175

Tabela II. 17 - Estimativa dos limites de detecção, *LD*, e de quantificação, *LQ*, para a metodologia de determinação do As(total) (t_d = 180s) com base nos valores dos desvios padrão associados à média da concentração de soluções de As(V) de baixa concentração. 176

Tabela II. 18 – Quadro resumo das espécies interferentes e concentrações a partir das quais esse efeito se faz sentir para o método de determinação do As(total). 186

Tabela II. 19 – Resumo dos parâmetros químicos e instrumentais optimizados, assim como de alguns parâmetros de controlo da qualidade dos métodos de determinação do As(III) e As(total)..... 187

PARTE III

Tabela III. 1 – Resultados para o Fe(total), As(III) e As(total) nas amostras de uma água gasocarbónica colhida em vários pontos do processo de engarrafamento e acidificada de imediato a 0,1 mol/L de HCl. 210

Tabela III. 2 – Resultados obtidos para o estudo sobre a estabilidade da amostra ao longo do tempo, após colheita. 212

Tabela III. 3 – Ensaios de recuperação para As(total) efectuados em vários tipos de águas naturais..... 216

Tabela III. 4 - Ensaios de recuperação para As(III) efectuados em vários tipos de águas naturais. 217

Tabela III. 5 – Comparação do método *SW-CSV* com o método EEO-ICP-GH através do método da regressão linear, para As(total) em Águas Naturais. 218

Tabela III. 6 – Efeitos de matriz no método *SW-CSV* evidenciados por ensaios de duplicados com diferentes factores de diluição e comparação dos respectivos afastamentos aos valores obtidos pelo método de referência EEO-ICP-GH..... 221

Tabela III. 7 – Correlações significativas (t-teste) obtidas pelo método do coeficiente de correlação entre o As(III), As(V), As(total) e os restantes componentes químicos maioritários das águas naturais. 224

ANEXOS

Tabela A. 1 - Parâmetros de pico para as soluções de As(V) referentes à Figura A. 9 do ANEXO 3..... 274

Tabela A. 2 – Parâmetros de pico para as soluções de As(III) referentes à Figura A. 10 do ANEXO 3. 276

Tabela A. 3 – Ensaios preliminares sobre amostras de águas naturais: valores estimados de As(III) (com base na comparação entre I_p da solução amostra e de uma solução padrão de As(III)). 281

Tabela A. 4 - Comparação do método SW-CSV com o método EEO-ICP-GH através do método da regressão linear, para As(total) em Águas Naturais. 282

Tabela A. 5 – Dados relativos às concentrações de alguns constituintes químicos das águas naturais 284

Tabela A. 6 – Método do Coeficiente de Correlação [89] (utilização do programa estatístico do programa computacional EXCEL) 286

Tabela A. 7 – Determinação da significância, ou não, da correlação com base no t-teste (se $t_{calculado} = |r| \sqrt{(n-2)} / \sqrt{(1-r2)} > t_{tabelado}$ existe uma correlação significativa) [89]. 288

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

τ	Intervalo de tempo referente ao período de um ciclo
A	Amplitude de Onda ou do Impulso
Ads-DP-CSV	Voltametria de Redissolução Catódica Diferencial de Impulsos com Adsorpção
Ads-SW-CSV	Voltametria de Redissolução Catódica de Onda Quadrada com Adsorpção
AN	Activação Neutrónica
APCDT	Pirrolidino Carboditioato de Amónio (Ammonium pyrrolidinecarbodithioate)
APDC	Pirrolidino Ditiocarbamato de Amónio (Ammonium pyrrolidinedithiocarbamate)
AsB	Arsenobetaína
AsC	Arsenocolina
ASCP	Cronopotenciometria de Redissolução Anódica
ASV	Voltametria de Redissolução Anódica
AWWA	American Waters Works Association
b	Ordenada na Origem de uma Recta
CCSA	Potenciometria de Redissolução a Corrente Constante
CG-Complexação	Cromatografia Gasosa com uma fase prévia de complexação da espécie em estudo
CG-DCE-GH	Cromatografia Gasosa com Detecção por Captura Electrónica acoplada a Gerador de Hidretos
CG-DFI-GH	Cromatografia Gasosa com Detecção por Fotoionização acoplada a Gerador de Hidretos
CI	Cromatografia Iónica
CSP	Polarografia de Redissolução Catódica
CSV	Voltametria de Redissolução Catódica
CTSD	Concentração Total de Sólidos Dissolvidos
d	Declive de uma Recta
DC-CSV	Voltametria de Redissolução Catódica com Corrente Directa
DL_{50}	Dose letal para 50% dos animais testados
DME	Eléctrodo de Mercúrio Gotejante
DMP	2,9-dimetil-1,10-fenantrolina
DMTD	2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazole (usualmente designado por Bismutiol I)
DP	Desvio Padrão
DP- ASV	Voltametria de Redissolução Anódica Diferencial de Impulsos
DP- CSV	Voltametria de Redissolução Catódica Diferencial de Impulsos
DPP	Polarografia Diferencial de Impulsos
DPP-CI	Polarografia Diferencial de Impulsos acoplada a Cromatografia Iónica
DPR	Desvio Padrão Relativo

DPV	Voltametria Diferencial de Impulsos
E	Potencial
EAA	Espectrofotometria de Absorção Atómica
EAAC	Espectrofotometria de Absorção Atómica com Chama
EAA-CG	Espectrofotometria de Absorção Atómica com Câmara de Grafite
EAA-CG-CI	Espectrofotometria de Absorção Atómica com Câmara de Grafite acoplada a Cromatografia Iónica
EAA-CG-Extracção	Espectrofotometria de Absorção Atómica com Câmara de Grafite com uma fase prévia de extracção da espécie em estudo
EAA-CG-GH	Espectrofotometria de Absorção Atómica com Câmara de Grafite acoplada a Gerador de Hidretos
EAA-CG-HPLC	Espectrofotometria de Absorção Atómica com Câmara de Grafite acoplada a Cromatografia Líquida de Alta Pressão
EAA-GH	Espectrofotometria de Absorção Atómica acoplada a Gerador de Hidretos
EAA-GH-SF	Espectrofotometria de Absorção Atómica acoplada a Gerador de Hidretos e a Sistema de Fluxo
EAA-TQ-GH	Espectrofotometria de Absorção Atómica com Tubo de Quartzo acoplada a Gerador de Hidretos
$\mathbf{E_d}$	Potencial de Deposição
EDTA	Anião Etilenodiaminotetracetato, $(^{-}OOCCH_2)_2NCH_2CH_2N(CH_2COO^{-})_2$
EEO –DCP	Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Condutivo
EEO -ICP	Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivo
EEO –ICP-Ads	Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivo com uma fase prévia de remoção da espécie em estudo por adsorpção a um precipitado de outra espécie
EEO –ICP-GH	Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivo Acoplada a Gerador de Hidretos
EEO-DCP-CI	Espectrometria de Emissão Atómica com Plasma Condutivo Directo (DCP) acoplado a Cromatografia Iónica
EEO-DCP-GH	Espectrometria de Emissão Atómica com Plasma Directo Condutivo (DCP) acoplado a Gerador de Hidretos
$\mathbf{E_f}$	Potencial Final
EF-VF	Espectrometria de Fluorescência com Vapor Frio
$\mathbf{E_i}$	Potencial Inicial
ELS	Extracção Líquido-Sólido
EM-ICP-CI	Espectrometria de Massa com Plasma Indutivo (ICP) acoplado a Cromatografia Iónica
$\mathbf{E_p}$	Potencial de Pico
EPA	Environmental Protection Agency – Agência de Protecção Ambiental dos Estados Unidos da América
$\mathbf{E_s}$	Potencial de Impulso (degrau de potencial)
f	Frequência de Onda

FC	Fotometria de Chama
FDA	United States Food and Drug Administration
FSDP-CSV	Voltametria de Redissolução Catódica Diferencial de Impulsos de Varrimento Rápido
FS-P	Potenciometria com Sistema de Fluxo
GFE	Eléctrodo de Filme de Ouro
GH	Gerador de Hidretos
GH-DLH	Gerador de Hidretos com Detecção por Luminescência de Hélio
GH-Extracção	Gerador de Hidretos com uma fase prévia de extracção da espécie em estudo
HMDE	Eléctrodo de Mercúrio de Gota Suspensa
HP-Ads-CSV	Voltametria de Redissolução Catódica com Adsorpção de Alta Resolução
I	Intensidade de Corrente
IGM	Instituto Geológico e Mineiro
$\mathbf{I_p}$	Intensidade de Corrente de Pico
IPQ	Instituto Português da Qualidade
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
LS-CSV	Voltametria de Redissolução Catódica de Varrimento Linear
MA	Ácido dimetilarsínico
MeOH	CH_3OH, Metanol
MFE	Eléctrodo de Filme de Mercúrio
MIBK	Metilisobutil Cetona
MMA	Ácido monometilarsónico
MR	Material de Referência
MRC	Material de Referência Certificado
n	Número de Amostragem ou Pontos Experimentais
NaFDDC	Bis- Trifluoretil Ditiocarbamato de Sódio
NP	Polarografia Normal
NPP	Polarografia Normal de Impulsos
NPV	Voltametria Normal de Impulsos
NRCC	National Research Council of Canada
PSA	Potenciometria de Redissolução (Anódica ou Catódica)
PSA / GFE	Potenciometria de Redissolução (Anódica ou Catódica) em Eléctrodo de Filme de Ouro
PSA / MFE	Potenciometria de Redissolução (Anódica ou Catódica) em Eléctrodo de Filme de Mercúrio
RF	Radiofrequência
s_b	Desvio padrão relativo ao valor médio das ordenadas na origem de *n* rectas

SH	Grupos sulfidrilo de proteínas.
SPCoul	Coulometria Potenciométrica de Redissolução
SW-CSV	Voltametria de Redissolução Catódica de Onda Quadrada
SWV	Voltametria de Onda Quadrada
T	Temperatura
t	Tempo de duração do impulso de potencial aplicado
$\mathbf{t_{ac}}$	Tempo de Acumulação
$\mathbf{t_{eq}}$	Tempo de Equilíbrio
TMA	Trimetilarsina
VMA	Valor máximo admissível
VMR	Valor máximo recomendado
VR	Valor de referência
VRC	Valor de referência certificado

PREFÁCIO

Quando se fala no arsénio é inevitável as associações pouco abonatórias que se lhe fazem, surgindo de imediato à memória histórias de envenenamentos. Talvez seja esta uma das razão por que é dada grande importância ao estudo deste elemento, sendo prova disso os inúmeros artigos científicos existentes e, mais extraordinário ainda, os vários livros dedicados exclusivamente ao arsénio. Mas outras razões mais científicas estão na base do estudo contínuo deste elemento: o progresso da bioquímica, com a descoberta e esclarecimento contínuo dos mecanismos de actuação das espécies de arsénio nos organismos animais e humanos; a variabilidade no grau de toxicidade manifestada em função do estado de oxidação da espécie; e os relativamente recentes estudos epidemiológicos que apontam claramente para o surgimento de alguns tipos de cancros pela ingestão sistemática de arsénio quer através de alimentos quer através de águas de poços contaminadas com este elemento.

Um dos objectivos deste trabalho - Especiação Iónica do Arsénio em Águas Naturais - foi contribuir para o aumento do conhecimento da especiação iónica do arsénio nas Águas de Nascente e Minerais de Portugal, dados que até ao momento são inexistentes. Outras razões levaram também à escolha deste tema:

- a toxicidade e efeito cancerígeno do arsénio, dado que muitas das águas naturais podem vir a entrar na cadeia alimentar humana, seja de um modo sistemático ou não;
- a falta de dados que se verifica a nível nacional e internacional relativos à especiação do arsénio neste tipo de águas;
- o conhecimento de que existe uma forte pressão por parte das autoridades legais e por parte de organizações ligadas à Saúde (por exemplo, a Organização Mundial de Saúde) para que os limites máximos admissíveis do arsénio (total) nas águas de consumo seja rapidamente diminuído para valores bastante inferiores ao valor actual de 50 ppb (os E.U.A. diminuirão brevemente o VMA para valores da ordem dos 3 a 20 ppb), o que implica necessáriamente que se optimizem novos métodos, de maior sensibilidade, cujos limites de quantificação deverão ser 5 a 10 vezes inferiores ao novo VMA, a estipular;
- o interesse em implementar métodos que sejam economicamente viáveis e expeditos de modo a que a maioria dos laboratórios analíticos os possam aplicar;
- o interesse demonstrado por parte de alguns clientes do Laboratório do Instituto Geológico Mineiro (IGM, Instituição à qual estou contratualmente vinculada) em saber, para além da concentração total de arsénio nas suas águas, qual a concentração das espécies As(III) e As(V);

- por último, o interesse em correlacionar a presença de arsénio, quer em termos de arsénio total inorgânico quer em termos das espécies As(III) e As(V), com as estruturas geológicas, nomeadamente com o tipo de litologia em que a água se encontra em contacto no aquífero, com a profundidade do aquífero e com a proximidade a zonas de falhas e cisalhamentos.

Este trabalho pode ser enquadrado no âmbito do projecto do IGM *"Investigação do Padrão Químico de Águas Naturais e de Processos de Remoção de Espécies Indesejáveis"*, vocacionado para o desenvolvimento de metodologias analíticas capazes de atingir baixos limites de detecção, com o intuito de conhecer mais profundamente a composição vestigiária das águas naturais de nascente e minerais e de modo a dar resposta em termos analíticos às crescentes exigências ditadas pela legislação comunitária, ou Normas Europeias, sobre a qualidade química das águas para consumo humano.

Neste trabalho, estudou-se em particular a Voltametria de Redissolução Catódica com Impulsos de Onda Quadrada, utilizando o Eléctrodo de Mercúrio de Gota Suspensa, na determinação do As(III) e do As(total) inorgânico nas águas naturais dos três grandes grupos: Águas Naturais de Nascente, Águas Minerais Gasocarbónicas e Águas Minerais Sulfúreas.



PARTE I

INTRODUÇÃO

Fotografia de Capa – Nascente da Amêda, S. Mamede de Ribatua, Alijó.

Foto de M. Adelaide A. Ferreira

1 - A ÁGUA

A superfície sólida da Terra é formada por plataformas continentais e oceânicas, ocupando as primeiras cerca de 30% dessa superfície e as últimas 70%. Estas bacias oceânicas encontram-se preenchidas de água e se se lhes adicionar os gelos polares e glaciares, resulta que cerca de três quartos da superfície total da Terra é aquosa [1].

Calcula-se que exista cerca de $13{,}3 \times 10^{20}$ kg de água na Terra, representando cerca de 5% da massa total do planeta e cerca de 360 milhões de metros cúbicos por cada habitante [2]. Na tabela Tabela I. 1 é apresentada a distribuição, aproximada, da água na Terra [3].

Tabela I. 1- Distribuição aproximada da água na Terra (adaptação da tabela 1.5 da pág. 30 de [3])

MEIO	Tempo de residência [(a)]	Reservas em Km^3	%TOTAL	% Água Doce
Oceanos	2500 anos	1350000000	97,40	- - -
Glaciares	1600 a 9700 anos	27500000	1,98	76,66
Águas Subterrâneas	1400 anos	8200000	0,592	22,86
Mares interiores (lagos de água salgada)	desconhecido	105000	0,0076	- - -
Lagos de água doce	17 anos	100000	0,0072	0,279
Humidade no solo	1 ano	70000	0,0051	0,195
Humidade do ar	8 dias	13000	0,00094	- - -
Rios	16 dias	1700	0,00012	0,0047
Água das células vivas	Algumas horas	1100	0,00008	- - -
TOTAL	- - -	1385990800	100,00	100,00

(a) O tempo médio de residência indicado é uma ordem de grandeza do tempo durante o qual uma molécula de água permanece num dado meio, antes de recomeçar uma nova etapa do ciclo da água [3].

Como se pode deduzir desta tabela, apesar da grande abundância de água na Terra, a maior parte dela não pode ser utilizada para consumo - ou porque é salgada ou porque se encontra sob a forma de gelo nas zonas polares árctica e antárctica.

Torna-se, assim, necessário que o Homem utilize a água adequada para consumo de um modo racional, e aqui o termo racional tem dois significados de igual peso: de um *modo inteligente* e de um *modo comedido* ou de *não desperdício*, tentando implementar ao máximo a noção e a prática da *reutilização*.

A água é, sem dúvida, um composto químico fascinante, quer pela sua abundância na Terra e nos organismos vivos, quer por ter sido o meio donde a vida brotou, quer pelas suas características químicas peculiares.

A *água pura*, no sentido estrito do termo, não é mais do que uma solução extremamente diluída de protão e anião hidróxido, resultantes da reacção de autoprotólise da água. Estes dois iões existem hidratados em solução sob a forma de espécies do tipo $[H(H_2O)_x]^+$ e $[HO(H_2O)_y]^-$.

Pode-se dizer que é graças às propriedades muito particulares da água que é possível existir o *meio ambiente* e a *vida* na Terra, visto ser a única substância que existe simultaneamente nos três estados físicos, ser o único líquido inorgânico que ocorre naturalmente no planeta e possuir características químicas que a tornam o melhor solvente e meio para ocorrência de reacções bioquímicas a nível celular.

O ponto de ebulição da água é, anormalmente, mais elevado do que o de outros compostos análogos de massa molecular idêntica, assim como o seu calor específico, o que permite que as diferenças entre as temperaturas diurnas e nocturnas do planeta não sejam muito acentuadas. O calor de vaporização é, também, muito elevado, contribuindo para manter a temperatura da Terra a valores constantes uma vez que cerca de um terço da energia solar é dissipado na vaporização da água dos oceanos, rios, lagos e superfícies geladas.

A água é, ainda, uma das poucas substâncias que ao fundir se contrai em vez de expandir, ou seja, quando solidifica torna-se menos densa do que no estado líquido. Uma vez mais, esta peculiaridade da água permite a manutenção da vida aquática quando um lago ou os oceanos polares gelam, pois a camada gelada, sendo menos densa que a fase líquida, vai-se manter à superfície, permitindo que as camadas mais profundas se mantenham líquidas e, ao mesmo tempo, isolando-as das baixas temperaturas atmosféricas.

A transparência da água é, também, elevada para a luz na zona do visível e ultravioleta próximo, o que torna possível que a luz atinja as plantas aquáticas que se encontram a grandes profundidades, permitindo a realização da fotossíntese.

Estes comportamentos e características anormais da água devem-se à formação das ligações de hidrogénio entre as várias moléculas, ligações estas que, sendo mais fracas do que as ligações químicas do tipo covalente, são mais fortes do que as ligações do tipo físico que normalmente se estabelecem entre as moléculas de outras substâncias.

No estado gasoso estas ligações não se fazem sentir, o que significa que as moléculas de água se encontram individualizadas.

No estado líquido, a água adquire uma estrutura complicada. Admite-se a existência de agregados de moléculas ligados entre si por ligações de hidrogénio mas de uma forma menos rígida do que no gelo. Estes agregados, de forma e tamanho variável, estão envolvidos por

um meio menos estruturado de moléculas de água livres ou de pequenos agregados, havendo uma permuta contínua de moléculas de água entre o meio e estes agregados.

No estado sólido a água adquire uma estrutura cristalina, criando um motivo hexagonal. A formação das ligações de hidrogénio (uma descrição pormenorizada da estrutura do gelo e da água líquida pode ser obtida na referência [2]) não permite um empacotamento compacto das moléculas, originando espaços vazios na rede cristalina. Estes espaços abertos são a razão da baixa densidade do gelo e a explicação para a diminuição de volume quando funde, dado que na fase líquida a maioria dos espaços abertos deixa de existir devido à maior proximidade entre as moléculas.

Analogamente à Terra, o Homem e todos os outros seres vivos são, também, maioritariamente *aquosos*. O corpo humano de um adulto contém 65% a 70% de água e o peso total das células 65% a 95%, pelo que este líquido é essencial à vida animal e vegetal.

A actividade diária do Homem leva a perdas de água da ordem dos 2,5L por transpiração, respiração e excreção. Para que a sua quantidade no corpo humano se mantenha estabilizada, há uma necessidade inata de ingerir água, quer através dos alimentos quer através de bebidas.

O avanço contínuo da Industrialização e Urbanismo tem levado à utilização crescente de água e, ao mesmo tempo, a um aumento da poluição dos afluentes e rios. A população, que cada vez mais se apercebe dos problemas ambientais do planeta, não fica alheia à informação sobre a contaminação dos rios; rios estes que acabam por ser canalizados até às suas casas sob a forma de água potável. Esta noção de contaminação tem vindo a criar uma relutância crescente relativamente à ingestão dessa água canalizada. Assim, o gesto simples e cómodo de abrir uma torneira para colher num copo o tão precioso líquido, tem vindo a ser progressivamente substituído pelo gesto de abrir uma garrafa ou garrafão de *água natural*, pois a esta está associada a noção empírica de "água pura". Aqui o termo "água pura", utilizado muito frequentemente pela generalidade da população, é aplicado como sinónimo de água não contaminada e não no sentido estrito do termo.

2 - ÁGUAS NATURAIS

O consumo de águas naturais pelo Homem tem vindo a aumentar, reflectindo um pouco o estado crescente de poluição dos rios. Estas águas são provenientes de depósitos subterrâneos existentes no interior da Terra, formados por enormes quantidades de água doce. A origem destes depósitos resulta das águas da chuva e da fusão das neves, que se vão

infiltrando no solo. Neste seu percurso subterrâneo, a água vai desempenhando um papel importante nos processos geológicos, resultante da sua actividade química e física.

O modo como a água se movimenta no planeta denomina-se *ciclo hidrológico* e a água subterrânea, claro está, faz parte desse ciclo (Figura I. 1) [4].

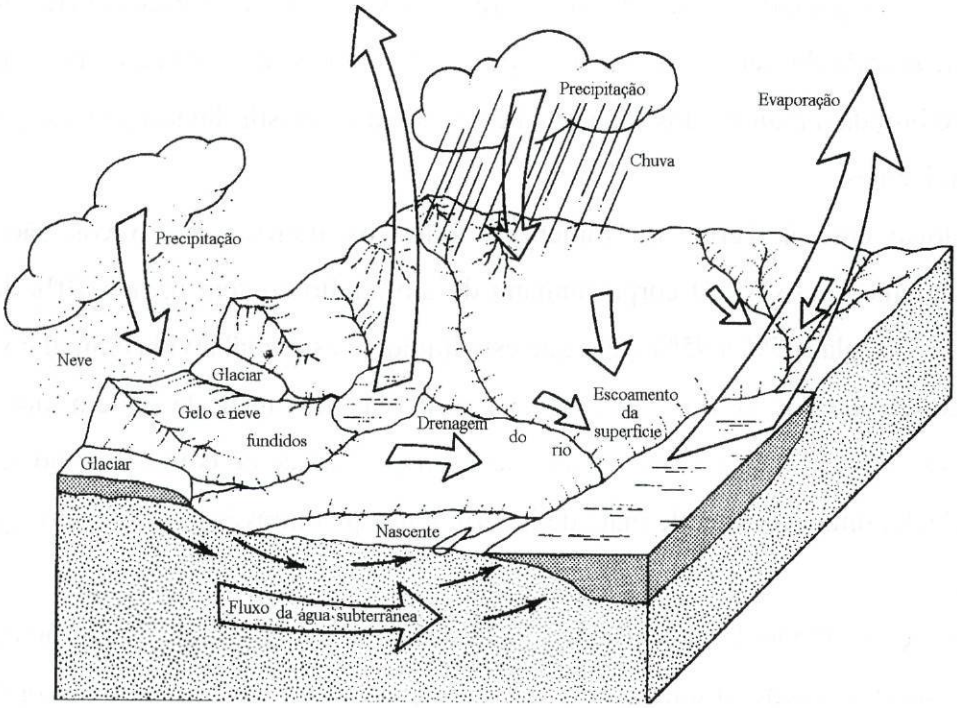


Figura I. 1 – Representação esquemática do Ciclo Hidrológico da Água (adaptação da figura 11-1 de [4]).

2.1 - Zonas da Água Subterrânea

Existem duas zonas de águas abaixo da superfície terrestre, nomeadamente, a *zona vadosa* e a *zona freática* [4]. A primeira encontra-se muito próxima da superfície, encontrando-se os espaços porosos dos materiais rochosos só parcialmente preenchidos pela água; a última situa-se abaixo da zona vadosa e os espaços porosos encontram-se completamente saturados pela água. A superfície da zona freática é a chamada toalha, ou lençol, de água. Na zona vadosa superficial existe uma película de humidade em torno das partículas sólidas, a que se chama água ou *humidade do solo*, mas os espaços porosos encontram-se quase vazios de água subterrânea. A água do solo atinge, gradualmente, zonas mais profundas, passando pela zona vadosa intermediária onde os poros se encontram parcialmente preenchidos, acabando por atingir a base da zona vadosa denominada *franja* ou *orla capilar*. A parte inferior da orla capilar encontra-se saturada com água subterrânea,

embora se situe acima do lençol de água, devido a fenómenos de capilaridade resultantes de canais (poros interligados) que se estendem da zona vadosa para a zona freática.

A espessura da zona vadosa é variável, podendo atingir algumas centenas de metros nas regiões áridas ou nem sequer existir em zonas pantanosas ou de paul (o lençol de água encontra-se à superfície).

A espessura da franja capilar também é variável, dependendo da dimensão e geometria dos espaços porosos que se encontram interligados, podendo apresentar alguns centímetros em camadas de areia grossa ou vários metros em depósitos argilosos (note-se que a subida capilar é inversamente proporcional ao raio do canal condutor, pelo que em sedimentos de grão fino é de esperar uma franja capilar de maior espessura do que em sedimentos de grão grosso).

A água subterrânea vai estar sujeita a pressões diferentes à medida que a profundidade aumenta. Na zona da humidade do solo a pressão da água iguala a da atmosfera; na zona vadosa intermédia e na zona superior da franja capilar a pressão da água subterrânea é inferior à pressão atmosférica; na zona freática e na zona base da franja capilar, a água subterrânea sobe até atingir o nível do lençol de água, independentemente da pressão a que se encontre. Assim, o lençol de água será o topo da zona saturada (na ausência de capilaridade). O nível da água num furo que atinja a zona freática mantém-se ao nível do lençol de água, embora se possam encontrar poros saturados acima deste nível na franja capilar.

2.2 - Circulação da Água Subterrânea num Sistema Não Confinado

Um sistema de circulação da água subterrânea considerado não confinado é constituído, idealmente, por material rochoso com porosidade e permeabilidade uniformes, não apresentando nenhuma zona impermeável que bloqueie ou altere o percurso do fluxo da água. Pode-se considerar que a água se move de acordo com um processo de fluxo laminar, que poderá ser representado por linhas de corrente de forma simples demonstrando que a água tende a percorrer o caminho mais directo por entre o labirinto dos poros que se encontram interligados. O movimento da água é lento, da ordem da fracção de cm/s, devido à resistência da matriz sólida da rocha permeável. Quando atinge canais abertos a água move-se rapidamente, criando as correntes que, devido à força cinética tendem a mover-se por um processo de fluxo turbulento.

A água que atinge a zona vadosa resulta da precipitação que ocorre sobre a superfície terrestre (Figura I. 2). Alguma infiltra-se verticalmente até atingir a toalha de água, mas a maior parte é retida como humidade do solo na zona vadosa, havendo ainda alguma que

retorna à atmosfera por evaporação quer do próprio solo quer por transpiração das plantas, cujas raízes se encarregaram primeiramente de a absorver. A quantidade de água da zona vadosa que consegue atingir a zona freática depende, assim, do clima e da vegetação.

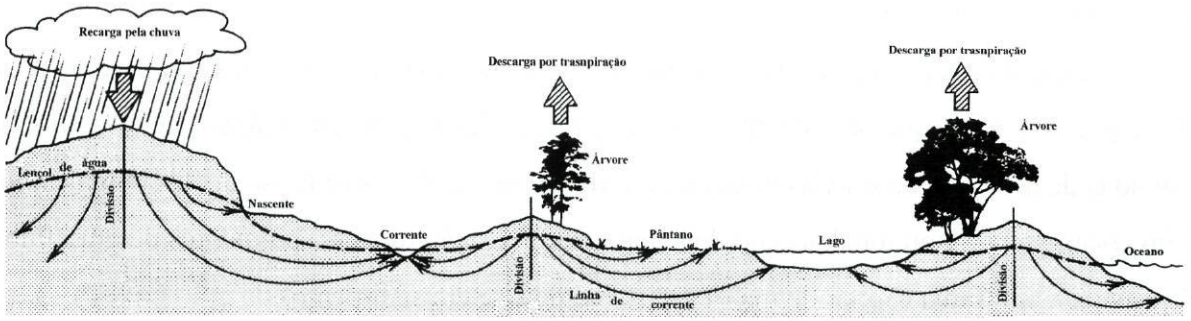


Figura I. 2- Acumulação, fluxo e descarga da água subterrânea num sistema não confinado. (Adaptação da figura 11-7 de [4]).

O movimento da água subterrânea na zona freática está relacionado com a forma do lençol de água, que se situará a um nível mais elevado sob as montanhas e a um nível mais baixo sob os vales, não sendo, no entanto, estes desníveis tão acentuados quanto os do relevo. Nesta zona a água move-se muito lentamente, o que permite que se acumule sob os montes e se mantenha baixa nos vales, onde as correntes se encarregam de a drenar para fora do sistema. A forma do lençol de água manter-se-á idêntica desde que a velocidade com que a água penetra no lençol de água seja idêntica à de saída ao longo das linhas de corrente. O movimento da água subterrânea faz-se em direcção ao nível inferior do declive do lençol de água.

As cristas ou cumes do lençol de água chamam-se divisores de drenagem de água subterrânea e a área ligada por estes cumes chama-se bacia de drenagem de água subterrânea.

Na zona freática, toda a massa de água encontra-se em movimento, não havendo zonas estagnadas. A água migra para zonas mais profundas ou move-se horizontalmente ou, mesmo, em sentido ascendente, havendo pontos em que escapa da zona freática e descarrega acima da superfície da terra. É o caso das correntes de água que terminam nos lagos, pântanos ou mares. Nalguns casos, tais como em encostas de montes muito inclinadas, escarpas ou penhascos, o lençol de água é truncado pela superfície da terra. Estes locais dão origem às ***nascentes***, onde se pode observar a água a brotar do solo (Figura I. 3).

As águas subterrâneas migram a velocidades entre $5x10^{-6}$ cm/s (cerca de 1,5 m/ano) e $2x10^{-3}$ cm/s (cerca de 0,6 Km/ano), podendo exceder a velocidade de 0,1 cm/s em sedimentos

excepcionalmente permeáveis. Uma massa de água subterrânea pode, assim, percorrer uma distância de 6 Km, ou mais, durante uma década.



Figura I. 3 – Exemplos em que o lençol de água é truncado pela superfície da terra: **(A)** Nascente Freixa da Mijarela, na Serra da Freita, Arouca; **(B)** Nascente das Fisgas em Mondim de Bastos.

2.3 - Circulação da Água Subterrânea num Sistema Confinado

Dificilmente se encontram sistemas de material rochoso com permeabilidade e porosidade uniformes em grande extensão, pelo que o movimento de águas subterrâneas puramente por processos de fluxo laminar será pouco provável. O fluxo destas águas é, assim, um pouco mais irregular devido à variação zonal da permeabilidade.

Zonas que são suficientemente porosas para armazenar um volume significativo de água e suficientemente permeáveis para permitir um fluxo mensurável são denominadas ***aquíferos***. Estes podem ser de três tipos, de acordo com o tipo de formação geológica que atravessam e respectiva porosidade e permeabilidade: **porosos**, quando a água circula através dos poros de materiais rochosos como, por exemplo, as areias, os arenitos e os conglomerados (**A1** e **A2**); **fracturados** ou **fissurados**, quando a água circula através de fracturas ou pequenas fissuras de rochas como, por exemplo, os granitos, os gabros e os filões de quartzo (**B1** e **B2**); **cársicos**, quando a água circula em condutas resultantes do alargamento de diaclases por dissolução de rochas como os calcários e dolomitos (**C1** e **C2**).



Figura I. 4 – Tipos de formações geológicas que, **em profundidade**, podem dar origem a diferentes tipos de aquíferos. **A1**: figuras de dissolução e erosão sobre **arenitos** (Cabo Carvoeiro); **A2**: estrato de **conglomerado** com cimento argilo-ferroso (Águeda); **B1**: evidência da fracturação cúbica nos **granitos** (Gerês); **B2**: **camada carbonatada brechóide** com nódulos de sílex atravessada por duas **falhas** conjugadas em forma de X (Figueira da Foz); **C1 e C2**: condutas e estruturas cársicas resultantes da dissolução de **camadas cabonatadas** (Figueira da Foz).

Frequentemente, são simultaneamente de mais de um tipo como, por exemplo, num granito que apresente a zona superior alterada e a zona inferior sã, sendo a circulação efectuada, respectivamente, através dos poros e das fracturas da rocha, ou no caso de calcários e dolomitos cársicos e fissurados, em que a circulação será efectuada quer através das fissuras quer através das condutas cársicas.

Zonas idênticas a esta mas cuja impermeabilidade seja tão elevada que não permita a existência de algum fluxo mensurável, são denominadas ***aquícludos***. Em termos práticos, um ***aquífero*** é capaz de produzir água para um poço artesiano a uma velocidade que satisfaça a necessidade para a qual o furo foi projectado. Pelo contrário, um furo efectuado sobre um aquícludo não permitirá bombear água suficiente para que o poço possa ser considerado útil: a formação geológica é denominada de ***aquitardo***. As formações geológicas impermeáveis que não armazenem nem transmitam água são denominadas de ***aquífugos*** [4, 5].

Suponha-se agora que o sistema de água subterrânea ocupa camadas alternadas de areia e argila, ou seja, respectivamente, camadas permeáveis que funcionarão como aquíferos e camadas pouco permeáveis que funcionarão como aquícludos, ambas saturadas de água. A camada impermeável de argila impede o movimento da água, pelo que a maioria do fluxo estará confinado à zona arenosa aquífera. A este sistema, constituído por aquíferos e aquícludos, chama-se sistema de água subterrânea confinado.

Neste tipo de sistema a água é forçada a fluir em direcções diferentes daquelas que seguiria em sistemas não confinados quando sujeita às mesmas condições externas.

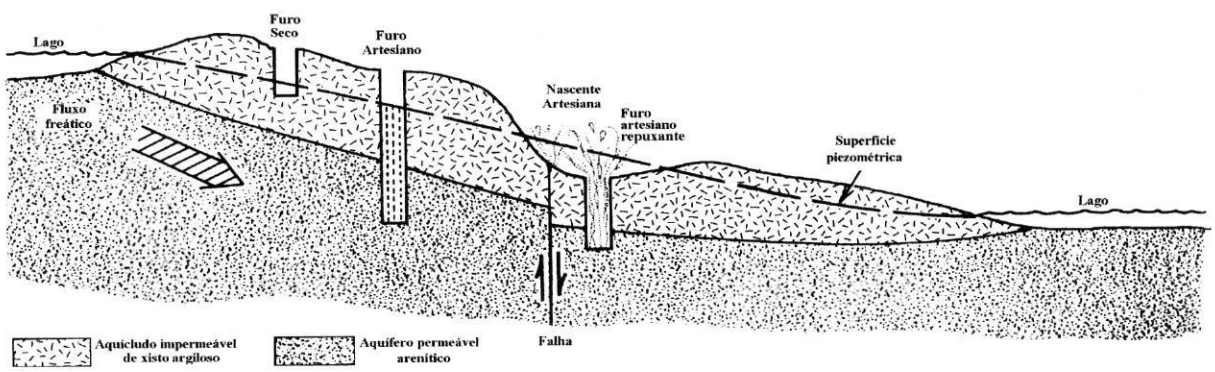


Figura I. 5– Movimento da água subterrânea num sistema confinado penetrado por furos de observação. (Adaptação da figura 11-13 de [4]).

Observe-se a Figura I. 5 representativa de um sistema confinado natural. A camada mais profunda de arenito corresponde ao aquífero e a camada por cima desta, de xisto impermeável, corresponde ao aquícludo. A linha representada a tracejado denomina-se

superfície piezométrica e corresponde ao nível que a água atinge em qualquer furo que penetre no aquífero.

Se se efectuarem uma série de furos ao longo de um terreno, através da medição do nível da água nesses furos é possível definir a forma da superfície piezométrica. Nestes furos, a água flui sem recorrer a sistemas de bombagem, desde que a perfuração atinja o aquífero, denominando-se ***furos artesianos***. Classificam-se como ***aquíferos artesianos*** zonas porosas e permeáveis onde o fluxo da água subterrânea é confinado por uma bordadura aquícluda. Uma ***nascente artesiana*** gera-se quando o fluxo de água se dá através de fracturas que se estendem desde a superfície até ao aquífero.

Na natureza a zona freática é, geralmente, um sistema composto, ou seja, formado por ambos os sistemas confinado e não confinado (Figura I. 6).

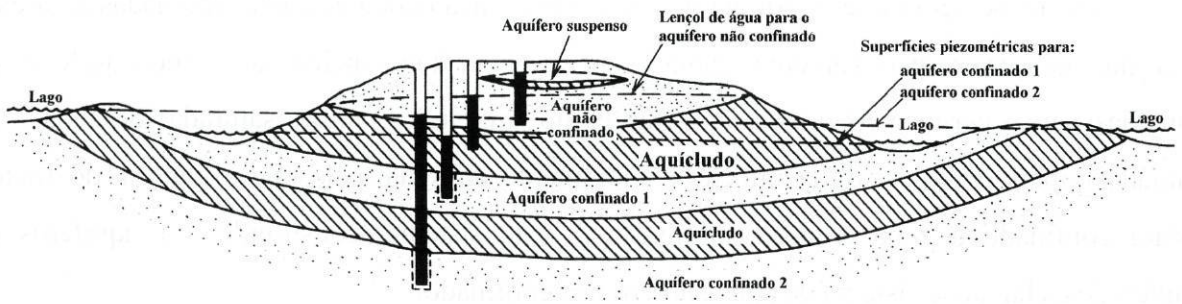


Figura I. 6 – Sistema de água subterrânea composto de aquíferos confinados e não confinados incluindo um aquífero suspenso. Os diferentes aquíferos podem apresentar diferentes superfícies piezométricas. (Adaptação da figura 11-14 de [4]).

O sistema composto ilustrado nesta figura consiste num aquífero não confinado no estrato superior e em aquíferos artesianos em estratos inferiores que se encontram separados por estratos aquícludos. A presença de pequenas zonas lenticulares impermeáveis retarda a infiltração da água através da zona vadosa, levando à acumulação de água subterrânea, produzindo zonas localizadas saturadas que se denominam ***aquíferos suspensos***.

Cada aquífero apresenta uma dada pressão interna pelo que originará a sua própria superfície piezométrica, mas num poço que perfure todos os aquíferos, a água atingirá a superfície piezométrica que se encontra ao nível mais elevado. O nível da água será bastante mais baixo em poços que atinjam só o aquífero artesiano superior, dado este estar sujeito a uma pressão menos elevada do que o aquífero artesiano inferior. Para o aquífero não confinado, o lençol de água coincide com a superfície piezométrica. A superfície piezométrica pode flutuar em resposta às variações das quantidades de água que entram e saem da zona freática. Alterações na pressão atmosférica e a queda de chuva podem levar a

pequenas flutuações, embora de pouca duração. É comum observar-se variações sazonais relacionadas com a queda de precipitação, evaporação e transpiração e até mesmo com a bombagem excessiva de água em poços utilizados para irrigação de zonas agrícolas na época seca. Variações naturais de clima ou aumento significativo do volume de água utilizado para fins industriais e agrícolas, podem levar a desequilíbrios no influxo e descarga da água freática. A diminuição ao longo do tempo do nível da superfície piezométrica é indício de que o fluxo de descarga da água freática é superior ao fluxo de entrada, significando que o reservatório de água subterrânea acabará por ficar esgotado - a remoção de água para irrigação é um dos grandes factores para esse esgotamento.

2.4 - Poços de Água

A água doce é muito utilizada para fins agrícolas, industrias e domésticos, consumindo-se na América do Norte mais de $1200x10^9$ litros/dia, sendo 20% deste volume resultante de aquíferos de água subterrânea, por bombagem de poços, e 80% de rios e lagos. Um poço que apresente um fluxo de descarga de 10 L/min é capaz de satisfazer as necessidades domésticas de uma casa mas, no caso de um estabelecimento comercial, o fluxo pretendido poderá ter de ser superior a 100 L/min. Foi efectuada uma previsão para a procura mundial de água relativa ao ano 2000 de 5200 Km^3 por ano (5% da soma das precipitações nos continentes), dos quais 65% para irrigação, 26% para a indústria e 9% para fins domésticos [3].

A forma mais antiga e menos dispendiosa de localização de água subterrânea faz uso de um equipamento extremamente rudimentar: um pau em forma de forquilha - a vara de vedor. Este método chamado de "vedor" tem um pequeno senão, nem todas as pessoas possuem o *dom* para o poderem praticar e, para além disso, o rendimento dos poços daí resultantes não é muito elevado. Os geólogos recorrem, assim, a métodos modernos de correlação estratigráfica para exploração de aquíferos. A partir destes dados e de outros como reflexão sísmica, preparam mapas representativos da profundidade e forma do aquífero a partir dos quais seleccionam as zonas onde devem fazer a perfuração para o poço. No entanto, até ao momento, não existem métodos que tornem possível determinar *apriori* a quantidade de água que o furo irá produzir. Só após ser efectuada a perfuração e ser instalada a bomba é que se poderá determinar com precisão a velocidade com que a água poderá ser retirada.

O método antigo de perfuração de poços pouco profundos, menos de 10 metros, era a escavação com pá e picareta. Evidentemente que é um método que se encontra ultrapassado, usando-se hoje em dia enormes *brocas rotativas* e de *percussão* e *jactos de fluído* (Figura I.

7). Em estratos de rocha pouco consolidados tem de se proceder à colocação de um tubo, que funciona como um invólucro, de modo a prevenir o colapso das paredes do furo. Este tubo é perfurado até penetrar no aquífero de modo a permitir que a água flua para o interior do furo. No caso de camadas rochosas bem consolidadas não é necessário revestir as paredes do furo, a não ser que se pretenda restringir o fluxo de certas zonas para o interior do poço.

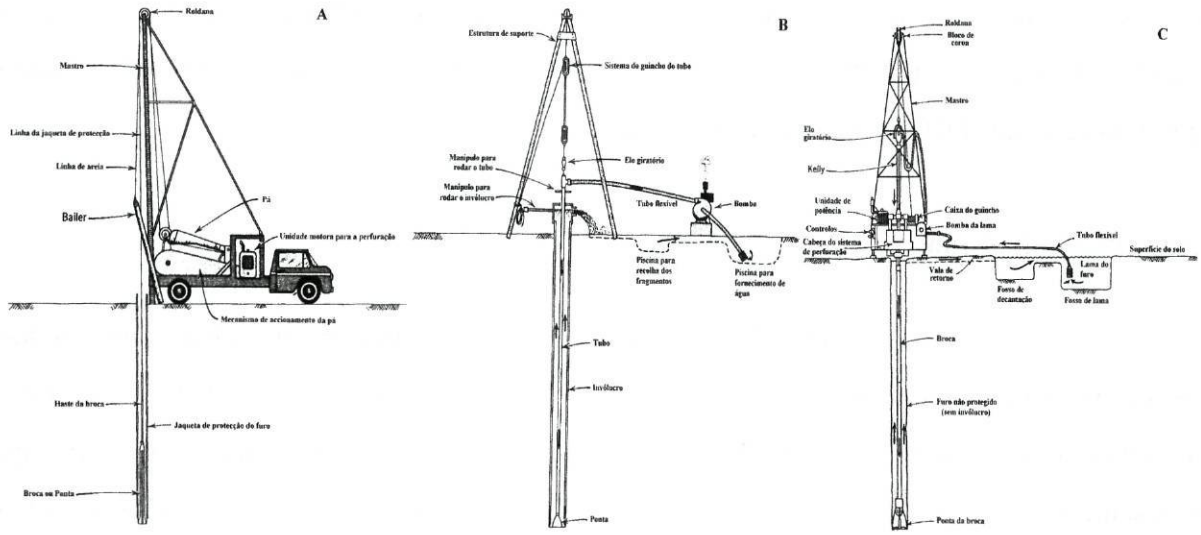


Figura I. 7 – Equipamentos de perfuração de poços de água. **A)** *Broca de percussão*: a pesada broca é içada e deixada cair repetidas vezes, levando ao esmagamento da rocha do furo; o *bailer* é introduzido periodicamente no furo para remoção dos fragmentos de rocha. **B)** *Jacto de fluído* (utilizado em sedimentos não consolidados): a água sob elevada pressão, bombeada através da ponta, desaloja o sedimento e transforma-o numa lama que é bombeada para fora do furo. **C)** *Broca rotativa*: uma broca rotativa mói a rocha em pequenos fragmentos que são removidos do furo até à superfície pela água que foi bombeada para o seu interior através da coluna da broca. (Adaptação da figura 11-16 de [4]).

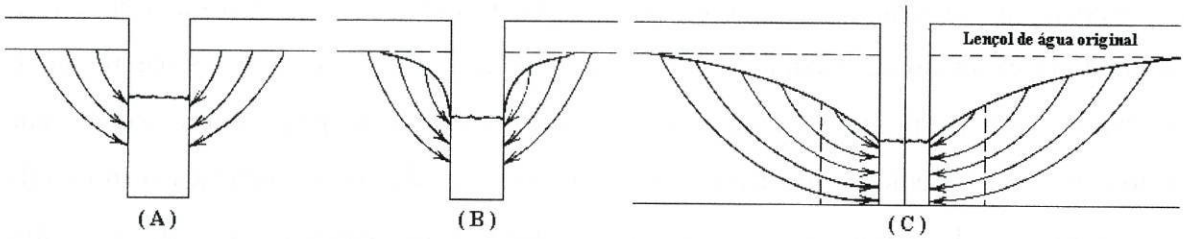


Figura I. 8 – Desenvolvimento de um *cone de depressão* em resposta à bombagem de um furo. **(A)** Inicio da formação quando a bomba começa a funcionar; **(B)** alarga e aprofunda criando uma inclinação no lençol da água subterrânea e no respectivo fluxo em direcção ao furo; **(C)** atinge, por fim, um estado de equilíbrio, em que o declive do lençol de água é suficiente para introduzir água no furo a um fluxo com velocidade idêntica à do fluxo com que é bombeada. (Adaptação da figura 11-17 de [4].

Quando se inicia a bombagem, o poço passa a ser um ponto de descarga no ciclo hidrológico. Os padrões iniciais de fluxo na zona freática são alterados à medida que o sistema de água subterrânea se ajusta ao novo ponto de descarga. O resultado é uma depressão na superfície piezométrica centrada em torno do furo que se denomina ***cone de***

depressão. Este cone é moldado de forma a que o declive da superfície piezométrica junto ao poço seja suficiente para forçar a água a entrar no poço à mesma velocidade com que é retirada pela bomba (Figura I. 8).

O desenvolvimento de um cone de depressão estável implica que a água bombeada do aquífero terá que ser reposta pela entrada de nova água, proveniente de outras zonas. A velocidade de bombagem tem que ser, pois, bem definida uma vez que a retirada de água do aquífero a uma velocidade superior à de recarga pode levar à extinção deste.

2.5 - Géiseres e Nascentes Quentes

Água subterrânea quente flui até à superfície brotando nas nascentes termais e mesotermais, localizando-se estas em áreas que são, ou foram recentemente, vulcanicamente activas.

Existem nascentes termais peculiares denominadas géiseres em que a água flui intermitentemente, sob a forma de jactos de líquido e de vapor. Após estas erupções, que podem durar alguns minutos, segue-se um período de quiescência. Este ciclo de erupção - quiescência pode repetir-se de forma regular, embora não seja muito frequente.

A descarga de água e vapor de géiseres e outras nascentes termais é regular ou intermitente dependendo da irregularidade e geometria dos canais subsuperficiais que alimentam o sistema.

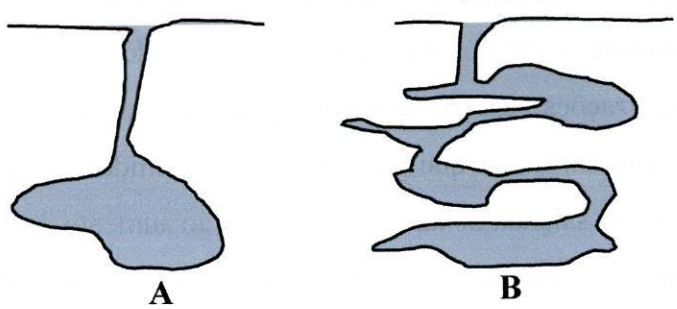


Figura I. 9 - Modelos simplificados de **(A)** nascente termal com libertação contínua de vapores; **(B)** géiser sujeito a erupções intermitentes (figura construída com base na fig. 11-20 de [4]).

O vapor pode borbulhar de uma água termal a uma velocidade uniforme se o sistema da nascente termal tiver a forma simples representada na parte **A** da Figura I. 9. Aqui, a água contida no reservatório é aquecida até atingir o seu ponto de ebulição e o vapor formado ascende até à superfície através da conduta. Este sistema pode atingir profundidades de dezenas a poucas centenas de metros. Devido ao vulcanismo local o gradiente geotérmico é

muito elevado de modo que as rochas que se encontram muito próximo da superfície apresentam temperaturas superiores a 100° C. A água e o vapor são descarregados de modo irregular nos sistemas de nascentes cuja forma seja mais complexa, como o da parte **B** da Figura I. 9. As erupções dos géiseres resultam quando as condições de pressão e temperatura, conjuntamente com a configuração do sistema, levam a uma conversão rápida de grande volume de água líquida em vapor. O ponto de ebulição da água neste sistema aumenta com a profundidade devido ao aumento da pressão. Durante o período de quiescência, a água no sistema é aquecida. Devido à variação da pressão com a profundidade, pode-se atingir o ponto de ebulição mais cedo na parte superior da massa de água, enquanto na parte inferior encontra-se próxima de atingir o ponto de ebulição. O primeiro vapor a ser produzido força alguma água a fluir pela conduta superior e, ao mesmo tempo, levando a um abaixamento brusco da pressão de todo o sistema. Como resultado, o ponto de ebulição desce e a água mais profunda converte-se em vapor tão rapidamente que explode do sistema com violência eruptiva. Os canais voltam-se a encher de água subterrânea e todo o processo se repete.

2.6 - Qualidade das Águas Naturais

Não há normas universais para avaliar a qualidade de uma água dado os inúmeros usos dados às águas subterrâneas. Assim, a qualidade de uma água deverá ser avaliada de acordo com os fins a que se destina. Para fins agrícolas, há que ter em conta o clima e o tipo de agricultura e, com certeza, as exigências para estas águas poderão ser diferentes daquelas que se destinam a fins domésticos, em que há que se ter em consideração, por exemplo, o carácter corrosivo sobre as canalizações, reacções com detergentes e o sabor.

Nas zonas costeiras um factor que poderá alterar a qualidade de uma água subterrânea doce é a infiltração de água salgada no aquífero. Devido ao aumento da actividade industrial e crescimento de cidades ao longo das costas marinhas, este problema tornou-se preocupante. Uma bombagem excessiva nos aquíferos costeiros pode, também, dar origem a este tipo de infiltrações.

O elevado poder solvente da água confere-lhe um papel importante na solubilização, transporte e redistribuição dos minerais à superfície da Terra, sendo o melhor exemplo disso os oceanos com a sua elevada salinidade. A água vai interagindo com as formações geológicas que percorre, dissolvendo e solubilizando muitas substâncias e levando à precipitação de outras. Quanto mais longo e de origem mais profunda for esse percurso mais mineralizada tenderá a ser a água, razão pela qual a água subterrânea é mais mineralizada que

a água de superfície. Durante este seu percurso a água vai sendo naturalmente filtrada pelo solo, mas, em zonas mais superficiais, é por vezes contaminada quer por entrar em contacto com solos contaminados quer por entrar em contacto directo com outras correntes de água contaminada, como por exemplo, efluentes domésticos ou industriais. A água passa, então, a considerar-se poluída uma vez que a alteração da sua composição foi tal que a tornou imprópria para o fim a que se destinava como, por exemplo, o consumo humano.

As causas da poluição das águas subterrâneas resultam, na sua grande maioria, indirecta ou directamente, da actividade humana: chuvas ácidas resultantes dos vapores azotados e sulfurosos libertados pela indústria, pesticidas e fertilizantes utilizados na agricultura, fossas sépticas no solo utilizadas nas explorações animais, efluentes domésticos, lixeiras, derrames de produtos e resíduos industriais, etc. Os rios e as ribeiras, muito embora sejam alimentados por nascentes, podem também, nalgum ponto do seu percurso, recarregar os aquíferos o que os torna uma potencial fonte de contaminação, caso seja má a qualidade da sua água.

2.7 - Exploração de Águas de Nascente e Minerais Naturais

As definições de Água de Nascente e de Água Mineral Natural dadas na Directiva nº 96/70/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, são as seguintes:

"***Água Mineral Natural*** - água de circulação subterrânea, considerada bacteriologicamente própria, com características físico-químicas estáveis na origem, dentro da gama de flutuações naturais, de que podem eventualmente resultar efeitos favoráveis à saúde e que se distingue da água de beber comum: i) pela sua pureza original; ii) pela sua natureza, caracterizada pelo teor de substâncias minerais, oligoelementos ou outros constituintes."

"***Água Mineral Natural Efervescente*** - água que liberta espontaneamente e de forma perceptível gás carbónico nas condições normais de temperatura e de pressão, quer na origem quer após engarrafamento, repartindo-se em três categorias:

i) *água mineral natural gasosa* - a água cujo teor em gás carbónico proveniente do aquífero após decantação eventual e engarrafamento é o mesmo que à saída da captação, tendo em conta, se for caso disso, a reincorporação de uma quantidade de gás proveniente do mesmo aquífero equivalente à de gás libertado durante estas operações e sob reserva das tolerâncias técnicas usuais;

ii) *água mineral natural reforçada com gás carbónico natural* - a água cujo teor em gás carbónico proveniente do mesmo aquífero, após decantação eventual e engarrafamento, é superior ao verificado à saída da captação;

iii) *água mineral natural gaseificada* - a água que foi objecto de uma adição de gás carbónico de outra origem que não seja o aquífero donde esta água provém."

"***Água de Nascente*** - água subterrânea, considerada bacteriologicamente própria, com características físico-químicas que a tornam adequada para consumo humano no seu estado natural."

A água subterrânea é um recurso natural com muitas aplicações. As características geológicas do território português em termos litológicos e tectónicos imprimem um quimismo muito diverso às águas naturais portuguesas, facto este que é plenamente aproveitado e utilizado pela Indústria do Termalismo, aliás com larga tradição em Portugal. A exploração e frequência destas ocorrências termais remonta à época dos romanos, mas a sua exploração oficial mais antiga com base em alvarás de concessão data de há cerca de cem anos, sendo exemplo disso as águas termais de Caldas de Vizela, Caldinhas (Caldas da Saúde), Caldas de S. Jorge e Caldas das Taipas, cujos primeiros alvarás datam de, respectivamente, 1893, 1894 1895 e 1896 [6].

Será interessante dar a conhecer as Ocorrências Termais Portuguesas em termos de localização geográfica e relativamente às características terapêuticas que lhes são atribuídas. Estes dados constam da Base de Dados de Ocorrências Termais organizada pela Divisão de Recursos Hidrogeológicos e Geotécnicos do Instituto Geológico e Mineiro, que poderá ser consultada via *internet* [6], apresentando-se na Tabela I. 2 alguns dados constantes dessa base de dados. Para se ter uma ideia da frequência termal em Portugal apresenta-se o gráfico, Figura I. 10, relativo à evolução desta actividade entre o decénio de 1989 e 1998 [7].

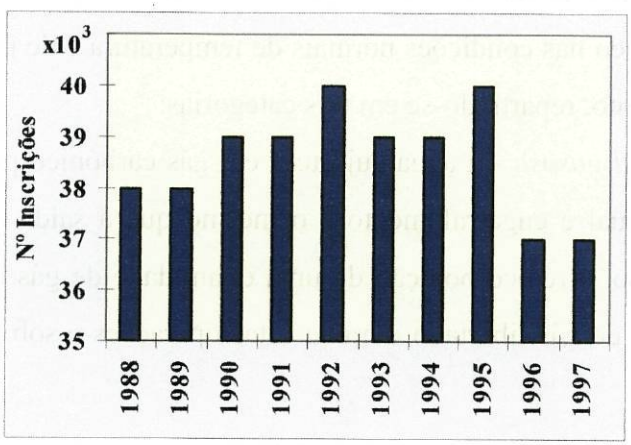


Figura I. 10 - Evolução da frequência termal no último decénio (valores retirados da tabela da pág. 24 de [7]).

Tabela I. 2 - Ocorrências Termais Portuguesas e suas características terapêuticas [6].

Ocorrência Termal (Distrito)	Quimismo	Indicações Terapêuticas
Caldas de S. Jorge (Aveiro)	Fracamente mineralizada Cloretada Sódica Sulfúrea	Doenças do aparelho respiratório, da pele, reumáticas, e músculo-esqueléticas
Curia (Aveiro)	Hipersalina Sulfatada Cálcica	Doenças metabólico-endócrinas, dos aparelhos circulatório e nefro-urinário, reumáticas e músculo-esqueléticas
Luso (Aveiro)	Hiposalina Silicatada Cloretada Sódica	Doenças dos aparelhos circulatório, respiratório e nefro-urinário, reumáticas e músculo-esqueléticas
Vale da Mó (Aveiro)	Hiposalina Bicarbonatada Sódica	Doenças do sangue e do aparelho digestivo
Santa Comba e Três Bicas (Beja)	Mesossalina Bicarbonatada Cálcica	
Caldas das Taipas (Braga)	Fracamente mineralizada Bicarbonatada Sódica Sulfúrea	Doenças do aparelho respiratório, da pele, reumáticas e músculo-esqueléticas
Caldas de Vizela (Braga)	Fracamente mineralizada Bicarbonatada Sódica Sulfúrea	Doenças do aparelho respiratório, da pele, reumáticas e músculo-esqueléticas
Caldas do Gerês (Braga)	Fracamente mineralizada Bicarbonatada Sódica	Doenças metabólico-endócrinas, dos aparelhos digestivo e circulatório
Caldelas (Braga)	Hiposalina Bicarbonatada Sódica Cálcica	Doenças do aparelho digestivo e da pele
Quinta do Eirogo (Braga)	Fracamente mineralizada Bicarbonatada Sódica Sulfúrea	Doenças do aparelho respiratório, da pele, reumáticas e músculo-esqueléticas
Monfortinho (Castelo Branco)	Hiposalina Silicatada Bicarbonatada Sódica	Doenças do aparelho digestivo e da pele
Unhais da Serra (Castelo Branco)	Fracamente mineralizada Bicarbonatada Sódica Sulfúrea	Doenças dos aparelhos circulatório e digestivo, reumáticas e músculo-esqueléticas
Caldas de Monchique (Faro)	Fracamente mineralizada Bicarbonatada Sódica	Doenças dos aparelhos respiratório e digestivo, reumáticas e músculo-esqueléticas
Caldas e Fonte Santa (Guarda)	Fracamente mineralizada Bicarbonatada Sódica Sulfúrea	Doenças do aparelho respiratório, reumáticas e músculo-esqueléticas
Caldas da Cavaca (Guarda)	Fracamente mineralizada Bicarbonatada Sódica Sulfúrea	Doenças dos aparelhos respiratório e digestivo, reumáticas e músculo-esqueléticas
Caldas do Cró (Guarda)	Fracamente mineralizada Bicarbonatada Sódica Sulfúrea	
Corgas Largas (Guarda)	Hiposalina Silicatada Bicarbonatada Sódica	
Fonte Santa de Almeida (Guarda)	Fracamente mineralizada Bicarbonatada Sódica Sulfúrea	
Termas de Monte Real (Leiria)	Hipersalina Sulfatada Cálcica	Doenças do aparelho digestivo, reumáticas e músculo-esqueléticas
Caldas da Rainha (Leiria)	Hipersalina Cloretada Sulfatada Sódica Cálcica	Doenças do aparelho respiratório, reumáticas e músculo-esqueletéticas
Piedade (Leiria)	Hipersalina Cloretada Sódica	Doenças do aparelho digestivo, da pele, reumáticas e músculo-esqueléticas
Águas Santas do Vimeiro (Lisboa)	Hipersalina Bicarbonatada Cloretada Cálcica	Doenças dos aparelhos circulatório, respiratório, digestivo e da pele
Termas do Estoril (Lisboa)	Hipersalina Cloretada Sódica	
Termas dos Cucos (Lisboa)	Hipersalina Cloretada Sódica	Doenças metabólico-endócrinas, reumáticas e músculo-esqueléticas
Fadagosa de Nisa (Portalegre)	Fracamente mineralizada Bicarbonatada Sódica Sulfúrea	Doenças metabólico-endócrinas, do aparelho respiratório, da pele, reumáticas e músculo-esqueléticas
Termas da Sulfúrea (Portalegre)	Fracamente mineralizada Oxidrilada Sulfúrea	Doenças do aparelho respiratório, reumáticas e músculo-esqueléticas
Fonte da Vila (Portalegre)	Mesossalina Cloretada Sódica	Doenças do aparelho respiratório, reumáticas e músculo-esqueléticas
Termas do Monte da Pedra (Portalegre)	Fracamente mineralizada Bicarbonatada Sódica Sulfúrea	
Caldinhas (Caldas da Saúde) (Porto)	Fracamente mineralizada Bicarbonatada Sódica Sulfúrea	Doenças do aparelho respiratório, reumáticas e músculo-esqueléticas
Entre-os-Rios (Porto)	Fracamente mineralizada Bicarbonatada Sódica Sulfúrea	Doenças do aparelho respiratório, reumáticas e músculo-esqueléticas

Caldas das Murtas (Porto)	Fracamente mineralizada Bicarbonatada Sódica Sulfúrea	
Caldas de Canaveses (Porto)	Fracamente mineralizada Bicarbonatada Sódica Sulfúrea	Doenças da pele, reumáticas e músculo-esqueléticas
Termas de S. Vicente (Porto)	Fracamente mineralizada Bicarbonatada Sódica Sulfúrea	Doenças do aparelho respiratório, reumáticas e músculo-esqueléticas
Ladeira de Envendos (Santarém)	Hiposalina Silicatada Cloretada Sódica	Doenças do aparelho digestivo, da pele, reumáticas e músculo-esqueléticas
Melgaço (Viana do Castelo)	Mesosalina Bicarbonatada Cálcica Gasocarbónica	Doenças metabólico-endócrinas e do aparelho digestivo
Caldas de Monção (Viana do Castelo)	Fracamente mineralizada Bicarbonatada Sódica Sulfúrea	Doenças do aparelho respiratório, reumáticas e músculo-esqueléticas
Caldas de Chaves (Vila Real)	Hipersalina Bicarbonatada Sódica Gasocarbónica	Doenças do aparelho digestivo, reumáticas e músculo-esqueléticas
Caldas do Carlão (Vila Real)	Fracamente mineralizada Bicarbonatada Sódica Sulfúrea	Doenças da pele, reumáticas e músculo-esqueléticas
Caldas do Moledo (Vila Real)	Fracamente mineralizada Bicarbonatada Sódica Sulfúrea	Doenças do aparelho respiratório, da pele, reumáticas e músculo-esqueléticas
Caldas Santas de Carvalhelhos (Vila Real)	Fracamente mineralizada Bicarbonatada Sódica	Doenças do aparelho circulatório e da pele
Pedras Salgadas (Vila Real)	Hipersalina Bicarbonatada Sódica Gasocarbónica	Doenças metabólico-endócrinas e do aparelho digestivo
Vidago (Vila Real)	Hipersalina Bicarbonatada Sódica Gasocarbónica	Doenças do sistema nervoso, dos aparelhos respiratório e digestivo e da pele
Banho de Alcafache (Viseu)	Fracamente mineralizada Bicarbonatada Sódica Sulfúrea	Doenças metabólico-endócrinas, do aparelho respiratório, reumáticas e músculo-esqueléticas
Caldas dos Aregos (Viseu)	Fracamente mineralizada Bicarbonatada Sódica Sulfúrea	Doenças do aparelho respiratório, reumáticas e músculo-esqueléticas
Caldas de Sangemil (Viseu)	Fracamente mineralizada Bicarbonatada Sódica Sulfúrea	Doenças do aparelho respiratório, reumáticas e músculo-esqueléticas
Felgueira (Viseu)	Fracamente mineralizada Bicarbonatada Sódica Sulfúrea	Doenças do aparelho respiratório, reumáticas e músculo-esqueléticas
Termas de S. Pedro do Sul (Viseu)	Fracamente mineralizada Bicarbonatada Sódica Sulfúrea	Doenças metabólico-endócrinas, do aparelho respiratório, reumáticas e músculo-esqueléticas
Termas do Carvalhal (Viseu)	Fracamente mineralizada Bicarbonatada Sódica Sulfúrea	Doenças do aparelho respiratório, da pele, reumáticas e músculo-esqueléticas

Outra das actividades associada à exploração de águas naturais é a Indústria de Produção de Águas Minerais Naturais e de Águas de Nascente. É uma indústria que se tem vindo a desenvolver ao longo do tempo quer em termos de volume de produção quer em termos de número de marcas no mercado. No gráfico da Figura I. 11 está representada a evolução em volume de produção durante o último decénio para as Águas de Nascente e Minerais Naturais.

A região norte de Portugal é a zona do país mais rica em águas minerais naturais não só em termos de quantidade como também em variedade de quimismo. É, ainda, nesta região onde se localiza o maior número de estabelecimentos termais, correspondendo a respectiva frequência do número de aquistas a 39% do total do país.

Quanto à indústria de engarrafamento, esta região contribui com 30% do volume total das águas minerais naturais e de nascente produzidas no país (Figura I. 12).

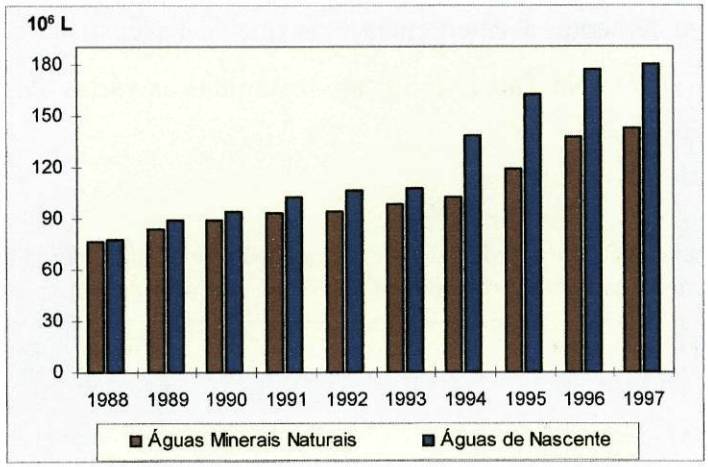


Figura I. 11 - Evolução do volume de produção de Águas de Nascente e Minerais Naturais no último decénio (valores retirados da tabela da pág. 17 de [7]).

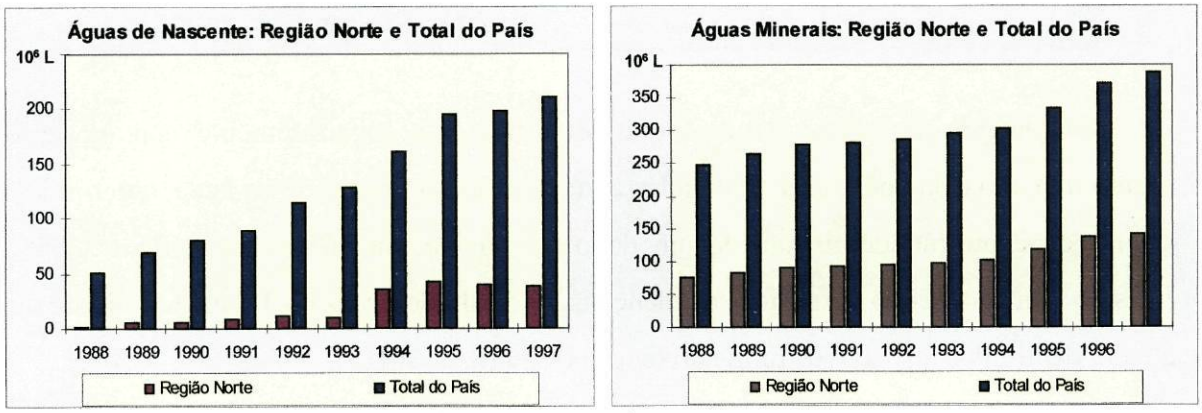


Figura I. 12 - Evolução da produção de Águas Minerais e Águas de Nascente na Região Norte e no Total do País no último decénio (valores retirados da tabela da pág. 19 e 21 de [7]).

2.8 - Tipos de Águas Naturais

A interacção química da água subterrânea com as rochas por onde circula leva à dissolução e solubilização de muitos sais cujos iões passam a fazer parte da sua composição química. Como iões mais abundantes refiram-se o cálcio, Ca^{2+}, o magnésio, Mg^{2+}, o sódio, Na^{+}, o potássio, K^{+}, o silício, Si^{4+}, o ferro, Fe^{2+} e Fe^{3+}, o hidrogénio, H^{+}, o cloreto, Cl^{-}, o hidrogenocarbonato, HCO_3^{-}, e o sulfato, SO_4^{2-}. Em muitas zonas os catiões cálcio e magnésio são as espécies dominantes na água subterrânea. As águas podem ser classificadas de ***duras*** ou ***macias*** se formam, respectivamente, pouca ou muita espuma com uma pequena quantidade de sabão. A *dureza* de uma água é uma propriedade quantificada, essencialmente, pela soma das concentrações dos catiões Ca^{2+} e Mg^{2+}, expressa em ppm de $CaCO_3$ (MA - massa atómica; MM - massa molecular): $D = [(ppmCa/MA_{Ca}) + (ppmMg/MA_{Mg})] \times MM_{CaCO_3}$. Outras classificações são possíveis tais como as que se baseiam na temperatura das águas nos

aquíferos e, consequentemente, à emergência e as que se baseiam na concentração total de sólidos dissolvidos, *CTSD*. Na Tabela I. 3 estão resumidas as várias classificações com base no respectivo critério [4].

Tabela I. 3 - Classificação da água de acordo com a temperatura à emergência e com base na concentração total de sólidos dissolvidos (valores para CTSD retirados da Tab. 11-2, pág. 420, de [4]).

Tipo de Água	Critério
Hipotermal	T < 25°C
Mesotermal	25°C < T < 40°C
Hipertermal	T > 40°C
Água Doce	CTSD de 0 a 1000 mg/L
Água Salobra	CTSD de 1000 a 10 000 mg/L
Água Salgada	CTSD > 10 000 mg/L

Relativamente às Águas Naturais que se destinam a engarrafamento para posterior consumo humano elas podem ser tipificadas com base no quimismo dessa água, como seja, a CTSD, a concentração dominante de um dado par iónico, ou efeitos específicos sobre o organismo humano, sendo permitidas as menções no rótulo descritas na Tabela I. 4, desde que se situem dentro dos respectivos limites fixados por lei [8, 9, 10].

Tabela I. 4 - Menções de rotulagem permitidas para as águas naturais de consumo humano (valores retirados do Anexo (III) de [8] e do ponto 7.8.1 de [9]).

Tipo de Água ou Menção	Critério
Muito pouco Mineralizada ou Hiposalina	mineralização total < 50 mg/L
Oligomineral ou Pouco Mineralizada	mineralização total entre 50 a 500 mg/L
Rica em Sais Minerais ou Hipersalina	mineralização total > 1500 mg/L
Bicarbonata ou Alcalina	teor em hidrogenocarbonato > 600mg/L
Sulfatada	teor em anião sulfato > 200 mg/L
Cloretada	teor em anião cloreto >200 mg/L
Cálcica	teor em catião cálcio > 150 mg/L
Magnesiana	teor em catião magnésio > 50 mg/L
Fluoretada	teor em anião fluoreto > 1 mg/L
Ferruginosa	teor em catião ferro (II) > 1 mg/L
Gasocarbónica ou Acidulada	teor em CO_2 livre > 250 mg/L
Sódica	teor em catião sódio > 200 mg/L
Convém para um regime pobre em sódio	teor em catião sódio < 20 mg/L
Pode ser laxativa	teor em anião sulfato (que não de catião cálcio) > 600 mg/L
Pode ser diurética	CSTD > 1000 mg/L ou teor em HCO_3^- > 600 mg/L

Decorre daqui que uma água pode ter uma classificação composta, com o intuito de fornecer uma informação resumida da composição da água ao consumidor e, ao mesmo tempo, aliciá-lo na compra do produto.

A qualidade da água é avaliada de acordo com a quantidade dos constituintes dissolvidos. Alguns destes constituintes podem ter um efeito nocivo sobre o organismo se presentes em concentrações superiores a dados limites. Estipularam-se, assim, dois limites relativos às quantidades máximas recomendáveis - ***valor máximo recomendável*, VMR** - e admissíveis - ***valor máximo admissível*, VMA** - que certas espécies podem apresentar numa água para consumo, cujos valores se encontram definidos por lei para águas doces superficiais destinadas à produção de água para consumo humano (Anexo I de [9]). Na Tabela I. 5 transcreve-se os valores VMR e VMA constantes do Anexo I de [9] só para os metais e metalóides.

Tabela I. 5 - Valores Máximos Recomendáveis (VMR) e Valores Máximos Admissíveis (VMA) para alguns metais e metalóides preconizados por lei para águas superficiais destinadas a consumo humano (Anexo I de [9]).

Substância em solução	VMR / mg/L	VMA / mg/L
Arsénio	0,01	0,05
Bário	---	0,1
Berílio	---	---
Boro	1,0	---
Cádmio	0,001	0,005
Chumbo	---	0,05
Cobalto	---	---
Cobre	0,02	0,05
Crómio	---	0,05
Ferro	0,1	0,3
Manganês	0,05	---
Mercúrio	0,0005	0,0010
Níquel	---	---
Selénio	---	0,01
Vanádio	---	---
Zinco	0,5	3,0

Nota: não se especificam as valências dos catiões dado estes limites VMA e VMR serem respeitantes à *concentração total* da espécie dissolvida presente na água de consumo.

O estado de oxidação com que estas espécies se apresentam em solução é extremamente importante pois determina a toxicidade da partícula, a tendência que terá para adsorver à

superfície de outras espécies precipitadas ou de minerais de rochas, como os minerais de argila, e consequentemente, o tipo de transporte que irá sofrer. Na Tabela I. 6 apresentam-se algumas espécies metálicas vestigiárias em águas naturais e a sua relativa toxicidade [11].

Tabela I. 6 – Toxicidade de algumas espécies em águas naturais (tabela adaptada da Tab.2 de [11]).

Espécie	Toxicidade
As(III)	Elevada
As(V)	Baixa
Cr(III)	Baixa
Cr(VI)	Elevada
Cu(II)	Elevada
$CuCl_2$	Elevada
$CuCO_3$	Baixa
Cu(II) - ácido fúlvico	Baixa
Cu(II) / ácido húmico – Fe_2O_3	Média
Cu(II) -DMP	Elevada
Tl(I)	Elevada
Tl(III)	Baixa

3 - ENVENENAMENTO POR IÕES METÁLICOS

Os iões metálicos têm um papel muito importante nos organismos animais e vegetais dado estarem associados ao controlo de inúmeros e variados processos biológicos. Alguns destes processos são tão específicos relativamente ao tipo e estado de oxidação do ião que não se processam se o ião não apresentar a estrutura e carácter catalítico requerido pela proteína, enquanto outros são menos selectivos podendo um ião ser substituído por outro, muito embora com uma redução da actividade da espécie molecular em causa (caso das enzimas).

Exemplos, por excelência, de processos dependentes de iões metálicos são as reacções enzimáticas (reacções de transferência de grupos, de oxidação-redução e hidrolíticas) em que iões como os de K, Mg, Mn, Fe, Co, Cu, Mo e Zn funcionam como catalisadores [12]. A importância destes iões é tal que existem outros tipos de proteínas cuja função é armazenar e controlar a concentração do ião metálico, e quando necessário transportá-lo para o local apropriado de modo a este ser incorporado na enzima. O Na^+, o K^+ e o Ca^{2+} estão envolvidos no controlo de alguns processos fisiológicos (controlo da permeabilidade ou semipermeabilidade das membranas, que se tornam porosas na sua ausência, e da excitabilidade das membranas celulares nervosas) e em mecanismos de resposta rápida ou de

activação (os impulsos nervosos, descritos como impulsos eléctricos conduzidos ao longo da membrana, alteram a permeabilidade desta permitindo a entrada de Ca^{2+} nas células dos músculos que, por sua vez, activam certas enzimas, originando contracções musculares), sendo também o K^+ um importante ião *estabilizador*, pois organiza a proteína de tal modo que torna a sua estrutura estável. Também o K^+, o Ca^{2+} e o Mg^{2+} são extremamente importantes para a manutenção das estruturas das paredes celulares, estando envolvidos em mecanismos de *endurecimento* das membranas lipoproteícas via pontes de ligação entre grupos carboxilato vizinhos.

Os iões metálicos presentes em maior quantidade no organismo são, precisamente, o Na^+, K^+, Ca^{2+} e Mg^{2+}, representando cerca de 99% do teor total de iões metálicos. Os iões metálicos pesados surgem, assim, numa concentração muito baixa, mas desempenhando, contudo, o seu papel nalgumas funções biológicas do organismo. As suas concentrações naturais nos sistemas vivos são cuidadosamente controladas, dentro de limites estreitos, por meio de certas proteínas e hormonas. Se este equilíbrio for alterado podem surgir desordens ou doenças no organismo, causadas por concentrações em excesso ou em defeito do ião metálico, comparativamente à sua concentração normal. Crê-se que um grande número de doenças estão associadas a variações na concentração de iões metálicos vestigiários em certos tecidos e fluídos, e que sob condições de doença o balanço de metais alcalinos no interior e exterior da célula é afectado [12].

Um ião metálico vestigiário que é essencial para a actividade de um sistema enzimático pode tornar-se tóxico se a sua concentração ultrapassar certos limites. O nível acima do qual o ião metálico se torna tóxico depende do local em que este se encontra. Por exemplo, se a concentração extracelular de K^+ duplicar ocasiona problemas cardíacos e até a morte, no entanto, esta concentração continua a ser bem inferior à concentração intracelular normal de K^+; uma deficiência na concentração de catião cobre está associada à doença de Wilson (degeneração hepatolenticular), enquanto um excesso na concentração deste mesmo ião está associado à leucemia; outros iões metálicos, como cádmio, arsénio, zinco e selénio, têm sido correlacionados com doenças cardíacas ou cancerígenas; uma deficiência em qualquer ião metálico, por exemplo, no zinco ou outros elementos de transição, resulta numa redução da actividade enzimática com um decréscimo no processo metabólico normal [13]. Um controlo da concentração de iões metálicos no organismo é, por conseguinte, importante e leva a que seja, também, necessário um controlo semelhante nos produtos alimentares e até no ar que se respira.

A abordagem dos iões metálicos pela medicina pode ser, assim, de três tipos: *envenenamento* metálico por excesso via ingestão; *anormalidades* resultantes de um decréscimo do sistema de autocontrolo do corpo; *diagnóstico* por via de análises clínicas de iões metálicos em tecidos e fluídos do corpo.

3.1 - Envenenamento por Iões Metálicos e Tratamento por Agentes Quelantes

A presença de iões metálicos em excesso no organismo ou a presença de iões metálicos estranhos ao organismo pode causar, como já se disse, graves problemas de saúde, levando mesmo, em certos casos, à morte. Exemplos destes efeitos são as doenças profissionais induzidas por envenenamento com chumbo, mercúrio, arsénio ou ferro [12]. Nos operários de indústrias de ferro é frequente surgir uma doença denominada siderose, provocada pela inalação de finas partículas do metal, levando a uma pneumonia crónica (algo semelhante foi verificado na tribo Bantu, na África do Sul, devido a beberem cerveja produzida em potes de ferro). Podem ainda ser nomeados outros efeitos tóxicos resultantes de concentrações elevadas de ião ferro no organismo como a possibilidade de ocorrência de colapso cardíaco, irritação da mucosa, vertigens e diarreia. No entanto, este ião é muitas vezes utilizado como tónico, por exemplo, no tratamento da anemia. Nesta doença, o problema está na deficiência, e não excesso, em iões ferro, contendo os glóbulos vermelhos do sangue menos hemoglobina do que é normal. O baixo teor em iões ferro no organismo pode estar associado a uma dieta pobre nestas espécies, a hemorrogias ou a uma deficiência em vitamina B_{12}.

No envenenamento por chumbo, mercúrio ou arsénio, verifica-se um grande aumento na excreção de cobre e zinco, tendo estes últimos sido substituídos nas suas posições normais de ligação pelos outros iões estranhos ao organismo. Este tipo de envenenamento metálico pode ser tratado recorrendo a agentes quelantes que se ligarão mais fortemente aos iões metálicos ou metalóides do que os grupos da apoproteína onde normalmente se ligam.

Os únicos iões metálicos que são imediatamente absorvidos pelo tracto gastrointestinal são o Na^+, K^+ e Ca^{2+}. No entanto, nas condições ambientais actuais, não é rara a ingestão oral de iões metálicos pesados em quantidade suficiente para provocar toxicidade no organismo, muito embora só uma pequena porção seja absorvida pelo tracto gastrointestinal e alguma seja ainda filtrada pelos rins. Mesmo assim, a quantidade absorvida, ainda que pequena, pode ser suficiente para remover outros iões metálicos catalíticos das ligação químicas que ocupam numa proteína (em geral, ligações aos grupos SH de enzimas), quebrando assim a acção

enzimática. Pode ainda, alterar mecanismos de transporte e propriedades das membranas celulares.

O envenenamento por iões alcalinos ou alcalino-terrosos resulta, geralmente, de um efeito de concentração, ou seja, o ião metálico afecta o equilíbrio osmótico do sistema celular. Pode, também, dever-se à formação de ligações com os centros negativos de proteínas ou de outras macromoléculas. Os níveis de K^+ e Na^+ no sangue são regulados pelas células dos tubulos renais. Um mau funcionamento dos rins leva a um aumento da concentração de K^+, causando efeitos tóxicos. A perda de Na^+ ocorre via transpiração, provocando cãibras e fadiga. As plaquetas têm um papel específico na coagulação do sangue, estando o Ca^{2+} envolvido no processo (transformação da protrombina em trombina). Em casos de prevenção da trombose é necessário impedir a coagulação do sangue e, consequentemente, controlar a concentração de Ca^{2+}.

A actividade dos glicósidos cardíacos, responsáveis pelo ritmo cardíaco, pode ser afectada por alteração da concentração de K^+. Uma concentração elevada de glicósidos cardíacos torna-se tóxica por levar a uma perda de K^+ e a um ganho de Na^+ no músculo cardíaco, podendo esta situação ser corrigida por aumento da concentração de K^+ no plasma (uma diminuição de K^+ no plasma tem, assim, um efeito tóxico). O efeito tóxico dos glicósidos cardíacos resulta da inibição no transporte da ATPase. O ião magnésio catalisa o transporte da ATPase e, portanto, diminui a acção tóxica dos glicósidos cardíacos. A contracção do músculo cardíaco depende, ainda, da presença de cálcio nas suas células. Uma diminuição da concentração de Ca^{2+} diminui a toxicidade dos glicósidos cardíacos, enquanto um aumento tem efeito oposto.

É difícil, por vezes, de saber se a concentração anormal de um ião metálico no organismo é a causa ou o resultado de uma doença. A doença de Wilson resulta de uma acumulação de cobre no fígado, cérebro ou rins, não sendo ainda conhecido o mecanismo pelo qual se processa a deposição de cobre nesses tecidos, embora se saiba que é geneticamente induzida. A magnitude dos sintomas depende da quantidade de cobre presente nos tecidos, podendo a doença ser tratada por meio da administração de agentes quelantes, tais como a penicilamina ou o sal cálcico de EDTA ($Na_2CaEDTA$, o uso do sal cálcico tem como função prevenir a remoção do cálcio do esqueleto pelo EDTA), por injecção. O EDTA não actua directamente sobre o ião metálico ligado à enzima mas somente nos iões que se encontram em solução. À medida que a remoção destes se vai efectuando vai sendo libertado o ião da enzima, pelo que o tratamento com EDTA resulta num processo longo e moroso.

Por outro lado, a deficiência em cobre provoca também várias anormalidades em diversas espécies animais, como defeitos na estabilização estrutural das proteínas fibrosas dos tecidos conectivos, resultando mesmo na morte devido a lesões estruturais nas artérias principais do corpo. Esta fraca ligação estrutural é devida à redução das ligações cruzadas (*cross-links*) entre as cadeias polipeptídicas, consequência da inibição de uma reacção catalisada por uma enzima contendo cobre.

Outro exemplo de tratamento com EDTA é o da eliminação de depósitos de sais de cálcio. As células quando os rejeitam tornam, por sua vez, o sangue rico nestes sais e como as solubilidades dos sais de cálcio são, na grande maioria, baixas, ocorrem precipitações, resultando nas *pedras* (nos rins, vesícula), no *endurecimento* das artérias e na acumulação de cálcio em cataratas nos olhos (o colesterol está também envolvido na formação dos *cálculos biliares* e no desenvolvimento da *aterosclerose*).

Outro agente quelante utilizado em medicina, desenvolvido para combater o envenenamento pelo gás Lewisite ($Cl\text{-}CH{=}CH\text{-}AsCl_2$) é o BAL (British Anti Lewisite, $SHCH_2\text{-}CHSH\text{-}CH_2OH$), e tem sido utilizado para tratar envenenamentos provocados pelos iões metálicos de As, Hg, Au, Te, Tl e Bi, verificando-se não ser eficaz contra o ião Pb. Todos estes iões são tóxicos quando presentes em elevadas concentrações devido à remoção de outros iões activos das posições que ocupam nas enzimas ou outras proteínas.

A desferrioxamina, $NH_2(CH_2)_5NOHCO(CH_2)_2CONH(CH_2)_5NOHCO(CH_2)_2CONH(CH_2)_5NOHCOCH_3$, é o agente quelante que tem sido utilizado para remoção do excesso de iões ferro no organismo, apresentando uma elevada afinidade e bastante especificidade para estes iões, tendo sido encontrado complexos deste ácido polihidroxámico com ferro em certos microorganismos.

O grande inconveniente no tratamento com agentes quelantes está no facto de, na maioria dos casos, não existir especificidade e, por vezes, nem selectividade do quelante relativamente a um dado ião que se quer tratar.

Um dos iões metálicos muito utilizado como indicador de *condição de doença* é o cobre, muito embora quando utilizado em conjugação com outros testes clínicos. Observou-se, por exemplo, que em doentes com hepatite infecciosa a concentração de cobre no soro atinge níveis três vezes superiores ao nível normal. Outras doenças associadas a um nível elevado de cobre no sangue são a leucemia, a artrite reumatóide, a psoriasis, a cirrose, a nefrites e a doença de Hodgkin. A análise de cobre pode, também, ajudar a monitorizar a eficiência de um tratamento para algumas destas doenças, como a hepatite ou a leucemia, uma

vez que a sua concentração é directamente proporcional à gravidade da doença. É de realçar que no caso de doenças malignas o aumento da concentração de cobre no soro surge *antes* de qualquer outro sintoma clínico.

3.2 - Arsénio na Água e nos Alimentos

Como já se disse anteriormente, o efeito de alguns iões metálicos sobre o organismo, mesmo que em concentrações vestigiárias, pode ser tóxico, razão da necessidade de controlo da concentração destas espécies nos alimentos, bebidas e mesmo no ar que se respira.

Resulta deste facto a imposição de limites legais de concentração, designados de *valores máximos recomendados* (VMR) e *valores máximos admissíveis* (VMA), para alguns destes iões em águas de consumo (veja-se Tabela I. 5 do ponto **2.8**). Um dos elementos que surge com frequência em águas naturais e que, também frequentemente, ultrapassa os limites dos VMR e mesmo dos VMA é o arsénio. O seu carácter tóxico e cancerígeno, propriedades cujas grandezas se pensa, cada vez mais, estarem associadas ao estado de oxidação da espécie em solução, levou a que no presente trabalho lhe tivesse sido dado especial destaque, inclusive na vertente da sua especiação em águas naturais portuguesas. É, pois, importante ter uma ideia em que alimentos estas espécies de arsénio se encontram e quais os seus efeitos sobre o organismo humano.

Ocorrência do arsénio

O arsénio é libertado para o meio ambiente a partir de fontes naturais (rochas, solos, água, ar e biota) e antropogénicas. A sua concentração na crosta terrestre situa-se entre 1,5 a 5 mg/Kg. Nalgumas rochas sedimentares e ígneas, principalmente as ricas em ferro e manganês, a concentração pode ser superior. Existe uma variedade de minerais de arsénio sendo os mais importantes as arsenopirites (FeAsS), o realgar (AsS) e o orpimento (As_2S_3). Nos solos as concentrações de arsénio podem variar de 0,1 a 40 mg/Kg, com uma concentração média de 5 a 6 mg/Kg. As rochas e solos são sujeitas a erosão, dissolução e alteração devido a factores climáticos, libertando o arsénio, e outras espécies, para as águas profundas e superficiais. As águas geotérmicas são fontes de arsénio nas águas profundas. Outras fontes naturais são o vulcanismo e os fogos florestais.[14]

As fontes antropogénicas estão relacionadas com o uso de compostos de arsénio na indústria da madeira, na agricultura, na criação de gado e outro tipo de indústrias. Nos Estados Unidos a maioria dos compostos de arsénio utilizados na agricultura foram proibidos,

no entanto, os compostos orgânicos de arsénio metanoarseniato de monosódio e metanoarseniato de disódio continuam a ser utilizados como herbicidas nos campos de algodão. Também nas rações para aves e suínos estão incluídos, como aditivos alimentares, compostos orgânicos de arsénio que se vão acumulando nos desperdícios animais e vão sendo reutilizados como fertilizantes das terras de cultura, não se sabendo qual o potencial impacto que o arsénio poderá ter. A utilização de maior peso do arsénio é na preparação do composto utilizado para preservação da madeira, o arseniato de cobre e crómio e na indústria de produção de baterias ácidas de chumbo. Pequenas quantidades de arsénio metálico ultra puro são utilizadas na produção do semicondutor cristalino de arsenieto de gálio, utilizado nos computadores e em muitas outras aplicações electrónicas. São vários os processos industriais que libertam arsénio para o meio ambiente tais como os processos de combustão de resíduos e combustíveis, indústrias mineiras e de fundição, indústrias de produção de pasta e papel (os locais onde os resíduos de pasta de papel são despejados podem acabar por ficar contaminados com arsénio), indústrias de produção de vidros e cimentos. A Agência para Substâncias Tóxicas e Registo de Doenças dos Estados Unidos (ATSDR , Agency for Toxic Substances and Disease Registry) estimou em 3605 toneladas a quantidade de compostos de arsénio libertados para o ambiente em 1997, tendo sido omitidos fontes de arsénio potencialmente importantes, como as associadas à aplicação de herbicidas e fertilizantes e as resultantes da acção mineira. [14]

Após a libertação das formas de arsénio das fontes naturais ou antropogénicas para o meio ambiente, estas acabam por atingir as águas superficiais e as águas subterrâneas. Logo que entram em contacto com o meio aquoso, sofrem alterações a nível físico-químico, como sejam reacções de oxidação-redução, permuta de ligandos e biotransformações. São vários os factores que afectam estas alterações e reacções: o estado de oxidação da espécie de arsénio, o potencial de oxidação-redução, o pH, concentrações dos iões ferro e sulfureto e dos sulfuretos metálicos, temperatura, salinidade e distribuição e composição do biota. As espécies de arsénio predominantes nas águas subterrâneas e superficiais são o arseniato (+5) e o arsenito (+3), estando esta última associada, geralmente, a condições anaeróbicas. O estado de oxidação é, muito provavelmente, o factor mais importante sobre o transporte e alteração das partículas ao longo do sistema de tratamento das águas para consumo. O arseniato é mais facilmente removido devido à sua carga iónica, sendo possível obter boas percentagens de remoção através das tecnologias da alumina activada, permuta iónica e osmose reversa; o desempenho destas tecnologias já não é tão bom no caso do arsenito, podendo, no entanto,

oxidar-se o arsenito a arseniato para melhorar a eficiência de remoção. A eficiência dos tratamento também depende do pH da água e de outros iões competitivos, verificando-se que valores elevados de pH tendem a diminuir a eficiência da remoção, assim como concentrações elevadas de aniões sulfato, fosfato e fluoreto. [14]

A forma inorgânica do arsénio é encontrada em muitos alimentos e, como já se disse, nas águas naturais, sejam elas profundas ou superficiais. Vários efeitos adversos ao organismo têm sido atribuídos a exposições sistemáticas a esta forma de arsénio, principalmente através da ingestão de água, como sejam cancros de pele e internos e perturbações a nível cardiovascular e neurológico. Realce-se, no entanto, que o arsénio ingerido diariamente não provem somente da água que se bebe mas de todo o tipo de alimentos consumidos. O consumo normal de arsénio inorgânico é, segundo o relatado em [15], da ordem dos 5 a 20 μg por dia, sendo a alimentação a principal fonte (8 a 14 μg/dia). Os compostos inorgânicos de arsénio encontram-se principalmente na carne animal e de aves, nos lacticínios e nos cereais, enquanto os compostos orgânicos surgem nos frutos, vegetais, peixes marinhos e crustáceos. O consumo de arsénio inorgânico atribuído à ingestão de água estima-se ser, ainda de acordo com o relatado em [15], inferior a 10 μg/dia. A quantidade de arsénio inorgânico que entra no organismo via inalação ou através da pele é desprezável (considerando pessoas profissionalmente não expostas a esta espécie) atribuindo-se, assim, à alimentação a contribuição maioritária para a entrada desta espécie no organismo. Na Tabela I. 7, adaptada da tabela 3-1 de [16], apresentam-se alguns compostos de arsénio que se encontram presentes na água e nos alimentos que são consumidos pelo Homem.

As espécies As(III) e As(V) são dominantes nas águas (subterrâneas, de superfície, rios, lagos, mares), podendo, no entanto, as espécies metiladas atingir 59% do arsénio total nas águas dos lagos e espécies "escondidas" (não detectadas por gerador de hidretos, por exemplo a AsB) atingir 22% do arsénio total nas águas dos rios. Na água do mar as espécies inorgânicas As(III) e As(V) são dominantes, surgindo em muito menor concentração as espécies DMA e MMA. Nos peixes marinhos a espécie principal é a AsB, tendo sido encontrada em quase todas as espécies de peixes. Pequenas quantidades de AsC, DMA, MMA, As(V), TMAO, Me_4As^+ e arseno-açucares são encontradas em animais marinhos, as últimas duas com alguma importância em certos bivalves. As algas marinhas apresentam arseno-açúcares e algumas espécies apresentam uma quantidade apreciável de arsénio inorgânico. Algumas espécies de algas apresentam, também, uma quantidade apreciável de arsenolípidos solúveis.

Tabela I. 7 - Alguns compostos de arsénio presentes na água e nos alimentos consumidos pelo Homem (adaptado da tab. 3-1 de [16]).

Nome	Abrev.	Fórmula Química	Onde está presente
Ácido arsenioso	As(III)	H_3AsO_3	Águas
Ácido arsénico	As(V)	H_3AsO_4	Águas, Animais marinhos
Ácido oxitioarsénico	---	H_3AsO_3S	Águas (excepto do mar)
Ácido monometilarsónico	MMA	$CH_3AsO(OH)_2$	Águas, Animais marinhos
Ácido metilarsenioso	MMA(III)	$CH_3As(OH)_2[CH_3AsO]_n$	Águas
Ácido dimetilarsínico	DMA	$(CH_3)_2AsO(OH)$	Águas, Animais marinhos
Ácido dimetilarsenioso	DMA(III)	$(CH_3)_2AsOH[((CH_3)_2As)_2O]$	Águas
Trimetilarsina	TMA	$(CH_3)_3As$	Águas, Animais marinhos
Óxido de trimetilarsina	TMAO	$(CH_3)_3AsO$	Águas, Animais marinhos
Ião tetrametilarsónio	Me_4As^+	$(CH_3)_4As^+$	Águas, Cogumelos, Animais marinhos
Arsenocolina	AsC	$(CH_3)_3AsCH_2CH_2OH$	Águas, Cogumelos, Animais marinhos
Arsenobetaína	AsB	$(CH_3)_3AsCH_2COO$	Águas, Cogumelos, Animais marinhos
Arseno-açúcares		$(CH_3)_2AsORibCH_2CH(OH)CH_2OH$	Água do mar, Algas, Animais marinhos
		$(CH_3)_2AsORibCH_2CH(OH)CH_2OPO_3HCH_2CH(OH)CH_2OH$	Água do mar, Algas, Animais marinhos
		$(CH_3)_2AsORibCH_2CH(OH)CH_2SO_3H$	Água do mar, Algas, Animais marinhos
		$(CH_3)_2AsORibCH_2CH(OH)CH_2OSO_3H$	Água do mar, Algas, Animais marinhos
		$(CH_3)_2AsORibCH_2CHNH_2CH_2SO_3H$	Água do mar, Animais marinhos
		$(CH_3)_3AsRibCH_2CH(OH)CH_2OSO_3H$	Água do mar, Animais marinhos
Arsenolípido		$(CH_3)_2AsORibCH_2CH(OH)CH_2OPO_3HCH_2CH(OPalm)CH_2OPalm$	Água do mar, Algas
Grupo Ribose	Rib	$-CH_2(C_4OH_5(OH)_2)O-$	-----
Cadeia palmítica	Palm	$-CH_2(CH_2)_{14}-$	-----

Aspectos bioquímicos e geoquímicos do arsénio [16]

No meio ambiente o arsénio surge nos estados de oxidação +3 e +5 e muita da reactividade química dos compostos de arsénio resulta da fácil conversão entre estes dois estados. A redução do arseniato, AsO_4^{3-}, a arsenito, AsO_3^{3-}, é favorecida em meio ácido, enquanto a reacção inversa de oxidação é favorecida em meio alcalino. Os ésteres de ácidos de As(V), As(V)-OR (R - grupo orgânico), hidrolisam-se rapidamente (tempo de meia-vida de ≈30 min em meio de pH neutro), como é o caso quando as enzimas incorporam o arseniato noutros compostos como o ATP. Este facto leva a que o arseniato destrua o metabolismo oxidativo da biosíntese do ATP, fenómeno que se crê contribuir para alguma da toxicidade do arseniato.

Os minerais que ocorrem na natureza demonstram a grande afinidade que o arsénio tem para o enxofre, geralmente na forma de sulfuretos: o realgar, As_4S_4, o orpimento, As_4S_6, e as arsenopirites, FeAsS. Esta afinidade também se verifica em compostos orgânicos contendo grupos tióis, como certas proteínas, em particular as enzimas. Parte da toxicidade atribuída aos compostos de As(III) deve-se à inibição da função de algumas enzimas devido aos seus grupos tióis se terem ligado ao As(III), não estando, assim, disponíveis para efectuarem as ligações normais para que foram destinadas. Os tióis produzidos pelo organismo desempenham um papel importante na conversão metabólica do As(III) em As(V), crendo-se que a glutationa actue como agente redutor da espécie As(V). A espécie de As(III) resultante pode aceitar um grupo metilo da S-adenosilmetionina, produzindo a espécie metilo-As(V) numa reacção de adição oxidativa. Este ciclo de redução seguido de adição oxidativa de um grupo metilo repete-se e denomina-se *biometilação do arsénio*. Os produtos finais dependem da espécie animal, podendo ser trimetilarsina ou óxidos desta nos fungos, o ião tetrametilarsónio nos bivalves e, provavelmente, o DMA (ácido dimetilarsínico) nos humanos. As espécies de As(III) intermediárias na biotransformação do arsénio podem ser tóxicas: a reductase glutationa é uma enzima crucial no metabolismo da glutationa e na manutenção do estado redox das células, mas é inibida pelas espécies As(III) e metilo-As(III).

Como já se disse, o As(III) existe na maioria das águas naturais, sob a forma $As(OH)_3$ (pK_a=9,2), apresentando uma mobilidade superior à do As(V) devido a não ficar tão facilmente adsorvido à superfície dos minerais como as espécies oxianiónicas de As(V), carregadas negativamente (H_3AsO_4, pK_a = 2,22; 6,98; 11,53). As espécies de Fe(III) apresentam uma grande afinidade para As(V), verificando-se também que o As(III) adsorve nalgumas superfícies de Fe(III). Relativamente à adsorção do As(III) sobre superfícies de minerais de alumínio (o alumínio é um dos metais mais abundantes na crusta terrestre) pouco se sabe: a alumina activa apresenta o dobro da afinidade para As(V) do que para As(III) a pH 7; a remoção de As(III) da água de consumo por coagulação com alumina é desprezável. As micas caulinite e montmorolinite (aluminofilossilicatos) também apresentam maior afinidade para As(V) do que para As(III). A oxidação abiótica do As(III) é favorecida e acelerada na presença dos minerais de argila caulinite e ilite, resultando deste processo espécies de As(V) fortemente ligadas à superfície destes minerais. A mobilidade do arsénio nos solos e aquíferos vai depender, assim, de factores como o pH e o tipo de minerais com que está em contacto, que influenciarão a oxidação abiótica e a adsorção do As(III).

Algumas espécies de bactérias, fungos e algas são capazes de reduzir *microbianamente* o arseniato (As(V)) à espécie mais móvel de arsenito (As(III)). Resulta deste facto que a actividade microbiana é um processo importante na mobilização do arsénio a partir dos sedimentos: bactérias redutoras de ferro podem dissociar o arseniato dos sedimentos devido à dissolução dos óxidos de ferro; bactérias redutoras de enxofre produzem sulfureto de hidrogénio, podendo este reduzir o arseniato; recentemente, foram isoladas bactérias "arseniato-respiradoras", como a *Chrysiogenes arsenatis*, nativa nas águas das minas de ouro, e a arseniato-redutora *strain MIT-13*, principal responsável da actividade microbiana mobilizadora em sedimentos anóxicos ricos em arsénio. A actividade microbiana catalisa a dissolução do arsénio, sob a forma de As(III), a partir de arseniatos de Fe(II) e Fe(III). Foi determinada a presença de oxitioarseniato, H_3AsO_3S, em terrenos ricos em arsénio, tendo sido determinado numa amostra de solo, por electroforese capilar, 2616 μg/Kg de arseniato e 115 μg/Kg de tioarseniato.

Pouco se sabe acerca da adsorção das espécies orgânicas de arsénio (Tabela I. 7) apesar de se utilizar os metilarsénicos MMA e DMA, assim como os seus sais, como pesticidas, herbicidas e desfolhantes. Tem sido sugerido que o DMA induz a geração de tumores devido à actividade de espécies contendo oxigénio, como a espécie $(CH_3)_2As(O)$-O [16].

Arsénio em águas subterrâneas, águas de rios, lagos e estuários [16]

O arsénio surge na água de consumo sob a forma de arseniato, As(V), e, se a água provier de um ambiente anaeróbio, algum arsenito, As(III). As espécies metiladas, MMA e DMA, dificilmente estarão presentes na água de abastecimento, a não ser que ocorra uma contaminação por herbicidas ou um aumento intenso na actividade bacteriológica, razão pela qual alguns investigadores acham desnecessária a *especiação iónica do arsénio em águas de abastecimento*, sendo suficiente o conhecimento da quantidade total do arsénio inorgânico para fins regulatórios e normativos.

A espécie de arsénio tida como maioritária nas águas subterrâneas é o arseniato. No entanto, a optimização dos métodos de amostragem e preservação das amostras de água e das metodologias de análise têm vindo a revelar que o arsenito pode estar presente em concentrações muito superiores às que até aqui se pensava. Na Índia, verificou-se que na água proveniente de muitos dos poços existentes na zona Oeste de Bengala, o As(III) correspondia a 50% do arsénio total (As(total) variável entre 10 a 1095 μg/L), não se tendo encontrado MMA ou DMA. Em Taiwan, na região da doença do pé-negro (*blackfoot-disease*), o As(III) é

a espécie predominante nas águas dos poços, atingindo razões de As(III) para As(V) de 2,6 : 1 e de As(total) de 671±149 μg/L (μg/L ≡ ppb) . Fora desta região, a concentração de As(total) baixa para 0,7 μg/L, não se tendo detectado a presença de espécies metilarsénicas (pelo menos, para valores > 1 ppb). O arsénio insolúvel suspenso estava presente na ordem dos 3% do As(total) e a ultrafiltração mostrou que 11% do arsénio solúvel, maioritariamente As(III), estava associado a moléculas de elevada massa molecular (MM > 300000 daltons, provavelmente material húmico).

Na preparação de um material de referência de água de rio (SLRS-1, VR para As(total) de 0,55±0,08 ppb) para iões metálicos vestigiários, o National Research Council of Canada (NRCC) encontrou 0,16 ppb de As(III), 0,18 ppb de As(V), menos de 0,02 ppb de MMA, 0,05 ppb de DMA, menos de 0,01 ppb de AsC e TMA, 0,12 ppb de espécies não geradoras de hidretos ("espécies escondidas" que perfazem 22% do As total desta água de rio, e que os autores sugerem serem similares a AsB). A especiação do arsénio na amostra preservada a pH 1,6 foi estável durante, pelo menos, 13 meses.

Em águas costeiras verificaram-se variações sazonais na concentração e especiação das espécies de arsénio, sendo o arseniato a espécie inorgânica predominante, embora quantidades apreciáveis de arsenito também tenham sido detectadas. Compostos semelhantes foram também detectados na água dos poros de sedimentos, sendo as "espécies escondidas" predominantes nalgumas das amostras. Nas águas do Estuário do Tejo detectou-se espécies escondidas de arsénio na ordem dos 25% do As(total). As espécies metiladas atingem o pico de concentração quando as temperaturas das águas são superiores a 12° C, dado que a actividade dos organismos se torna mais elevada e, portanto, a excreção de metilarsénios é superior.

Arsénio nos alimentos [16]

Os alimentos que apresentam uma maior quantidade de compostos de arsénio são os peixes (1662 ng/g), a carne animal e de aves (24,3 ng/g), os biscoitos e os cereais (24,5 ng/g), os óleos e as gorduras (19,0 ng/g). A dose média diária de ingestão de arsénio total através da alimentação estima-se ser de 38 μg no Canadá, 62 μg nos E.U.A., 89 μg na Inglaterra, 27 μg na Áustria e 55 μg na Nova Zelândia, valores que representam uma dose diária considerável.

Estudos efectuados pela *Food and Drug Administration* (*FDA*) dos Estados Unidos indicam que a alimentação contribui com 93% da ingestão total de arsénio, dos quais 90% são devidos a alimentos marinhos (peixes, bivalves e algas).

O composto de arsénio mais frequentemente detectado, e em maior quantidade, em peixes marinhos é o AsB (Tabela I. 7) espécie à qual se atribui uma toxicidade nula ou muito baixa tendo em conta estudos realizados em humanos e em ratos (para 50% dos ratos testados a dose letal, DL_{50}, foi superior a 10g/Kg). O arsénio nas algas, ou produtos derivados destas, são essencialmente os primeiros quatro arseno-açúcares apresentados na Tabela I.7, pensando-se que a sua toxicidade é, também, muito baixa, muito embora não haja ainda muito estudo sobre esse campo nestes compostos. Estes arseno-açúcares são metabolizados pelo organismo humano, terminando na forma DMA, pelo que o carácter tóxico desta última espécie necessita ser mais amplamente estudado. Nos bivalves marinhos também estão presentes a AsB, o ião tetrametilarsónio e os arseno-açúcares.

Há ainda poucos estudos sobre a especiação do arsénio em peixes de água doce, mas sabe-se que o arsénio total é inferior à dos animais marinhos. Alguns resultados indiciam existir AsB nos peixes e arseno-açúcares nos bivalves, não se encontrando arsénio inorgânico ou, se presente, só em concentrações vestigiárias. As microalgas de água doce desenvolvem-se bem em águas com elevadas concentrações de arsénio, sendo capazes de acumular espécies inorgânicas de arsénio e, em muito menor quantidade, as espécies orgânicas DMA e MMA.

Relativamente ao ambiente terrestre, pensa-se que a alta concentração de arsénio total na carne animal e de aviário é derivada dos promotores de crescimento (ácidos arilarsónicos) e das rações (> 1 ppm, mesmo sem suplementos) administradas aos animais, dado que estas são na maioria preparadas a partir de farinha de peixe.

Os compostos arsénicos administrados oralmente aos animais como suplementos alimentares são eliminados nas fezes em grande percentagem e não sofrem apreciável biotransformação no organismo. A retenção destes compostos pode também contribuir para a alta concentração de arsénio na carne de aviário. No entanto, foi possível constatar que a suspensão da administração do suplemento a frangos durante os sete dias regulamentares prévios ao abate levou a uma diminuição drástica da quantidade dos compostos arsénicos presentes nos músculos das aves, tornando-os mesmo indetectáveis.

Na Tabela I. 8 apresentam-se alguns valores de arsénio total para alguns peixes de água doce e marinhos, para algumas espécies animais e vegetais terrestres e para produtos derivados destes (valores coligidos das páginas 50, 52 e 53 de [16]).

Tabela I. 8 – Alguns valores de arsénio total encontrados em animais de água doce e marinhos, assim como em animais, vegetais terrestres e alguns produtos derivados destes (valores coligidos das págs. 50, 52 e 53 de [16]).

Espécie	Nome	Concentração de As(total) em ng/g
Peixes de água doce	Lúcio	40
	Pica ou Peixe-Agulha	50
	Perca	120
	Carpa	180
	Salmão	310
	Salmonete	1 080
	Atum	1 100
	Truta	1 460
	Solha	4 000
Peixes marinhos	Teleósteos	100 – 166 000
	Elasmobrânquios	3100 – 44 300
Crustáceos marinhos	Lagostas	4700 – 26 000
	Lagostins	5500 – 20 800
	Caranguejos	3500 – 8 600
	Camarões	650
Moluscos marinhos	Bivalves	700 – 2 800
	Gastrópodes	3100 – 116 600
	Cefalópodes	49 000
Fungos terrestres	*Sarcosphaera coronaria*	até 2 000 000
	Entoloma lividum	40 000
	Laccaria amethystina	40 000
	Collybia maculata	30 000
	Collybia butracea	11 000
	Amanita muscaria	15 000 – 22 000
Aves	Frango	22
Animais terrestres	Porco curado	13
Vegetais Cereais e produtos derivados	Arroz	240
	Chá	35
	Pão	24
	Farinha	11
	Sumo de maçã	12
	Gelado de baunilha	16
Produto não alimentar	Cigarros	18

3.3 - Arsénio e Seus Efeitos no Organismo Humano

Algumas espécies de arsénio são mais tóxicas do que outras pelo que o estudo e desenvolvimento da área da *especiação* do arsénio é muito importante, quer sobre o que pode

ser ingerido através da água, alimentos e ar, quer no campo da análise clínica sobre os produtos eliminados pelo organismo (urina, fezes, unhas e cabelo) quer sobre as espécies que são armazenadas no organismo. Os seus efeitos sobre o organismo podem ser divididos, essencialmente, em dois grandes grupos: os *efeitos cancerígenos* e os *efeitos não cancerígenos*. Um trabalho bastante completo sobre esta área encontra-se compilado na referência [17].

Relativamente ao *efeito cancerígeno* dos compostos de arsénio pode-se dizer que este começou por ser observado há 114 anos atrás pelo médico J. Hutchinson, quando verificou um desenvolvimento anormal de tumores na pele de doentes tratados com medicamentos à base de arsénio. Mais recentemente, os estudos epidemiológicos que se têm vindo a efectuar e se encontram relatados em [17] mostram claramente, segundo os autores, uma associação do arsénio com diversos cancros internos por exposição a concentrações da ordem das centenas de μg/L (ou ppb) em águas de consumo (os dados não são suficientes para inferir o grau de associação para exposições a concentrações inferiores a estas), nomeadamente os cancros da bexiga e dos pulmões. Outros tipos de malignidade frequentemente relatadas são os cancros de pele, da próstata e o angiosarcoma do fígado (notado pela sua raridade). Estudos efectuados sobre acidentes profissionais mostraram existir uma relação entre o cancro dos pulmões e o arsénio inorgânico ingerido por inalação (cinco estudos aprofundados sobre indivíduos profissionalmente expostos sugerem que o risco de ocorrer cancro do pulmão após inalação de compostos de arsénio inorgânico é, pelo menos, linear com a exposição).

O modo de acção carcinogénea do arsénio não está ainda estabelecido. O mais plausível, de acordo com ensaios *in vitro* e em animais de laboratório, é que haja indução de aberrações cromossómicas (anormalidades estruturais; perda de fragmentos de cromossomas; anomalias no número de cromossomas) sem, no entanto, actuar directamente com o ADN.

Relativamente aos *efeitos não cancerígenos* dos compostos de arsénio pode-se nomear a interferência sobre a acção enzimática, os efeitos cutâneos (hiperceratose nas palmas das mãos ou nas plantas dos pés, podendo vir a desenvolver uma variedade de cancros não melanomas), os efeitos gastrointestinais (desde suaves cãibras abdominais até severas gastrenterites hemorrágicas que podem levar à morte), e os efeitos cardiovasculares (hipotensão, falha cardíaca congestiva e arritmia cardíaca). A ingestão crónica de arsénio, quer através de bebidas alcoólicas quer através de água de consumo, tem sido ainda associada ao desenvolvimento de doenças vasculares periféricas e a oclusões cérebrovasculares e coronárias, tendo-se verificado uma tendência para um aumento da mortalidade por este tipo

de doenças com o aumento da concentração de arsénio na água dos poços. Nada de conclusivo pode ser dito até ao momento sobre os efeitos do arsénio nos processos de reprodução e de desenvolvimento humanos, pois poucos estudos existem sobre estas matérias.

Concluindo, está perfeitamente estabelecido que a ingestão de arsénio inorgânico causa cancro de pele. Estudos mais recentes (Taiwan, Argentina e Chile) aumentam as evidências de que seja também causa de cancros da bexiga e dos pulmões. Os estudos epidemiológicos que evidenciaram ocorrências de cancro foram efectuados sobre populações expostas a concentrações de arsénio, na água de consumo, na ordem das várias centenas de μg/L, não existindo no entanto dados suficientes para deduzir o nível de risco de contrair cancro quando as populações são expostas a baixas concentrações de arsénio. As manifestações não cancerígenas causadas por intoxicação com arsénio nos humanos (por ingestão de arsénio na água de consumo, em bebidas vinícolas, em medicamentos ou em produtos alimentares contaminados) vai depender da grandeza da dose ingerida e do tempo a que esteve sujeito à exposição. Por último, é de salientar a escassez de estudos epidemiológicos, ferramenta vital na caracterização da relação dose-resposta para cancros associados a exposição a arsénio e na validação cientifica dos níveis de risco.[17]

3.4 - Biotransformação do Arsénio Inorgânico

No Homem e na maioria dos animais utilizados em laboratório, o arsénio inorgânico é metilado a ácido monometilarsónico (MMA) e a ácido dimetilarsínico (DMA). A metilação do arsénio é diferente para as várias espécies animais: certos microorganismos que crescem na presença de arsenito, de MMA ou DMA, libertam trimetilarsina, enquanto que para a maioria dos mamíferos o produto final das reacções de redução e metilação é o DMA, embora a eficiência na metilação seja diferente entre as espécies. Nos humanos, o arsénio inorgânico é metilado a MMA(V) e DMA(V), formas muito menos reactivas com os constituintes dos tecidos, menos tóxicas e mais rapidamente excretáveis na urina, quando comparadas ao arsénio inorgânico[18]. Embora o mecanismo de metilação do arseniato inorgânico a DMA não seja ainda muito bem conhecido, é postulado a ocorrência de reacções de redução do arsénio (V) a arsénio (III) alternando com reacções de adição de grupos metilo. O arsénio é transportado pelo sangue até aos órgãos do corpo, ligado essencialmente a grupos sulfidrilo (SH) de proteínas ou de outras moléculas de baixa massa molecular, como a glutationa (GSH) e a cisteína. A glutationa funcionará, provavelmente, como redutor do As(V) a As(III), formando um complexo com a forma As(III) e, posteriormente, a S-adenosilmetionina (SAM)

transferirá grupos metilo para o arsénio no estado de oxidação +3. Na Figura I. 13, adaptada da Fig. 2 de [15], apresenta-se um possível mecanismo para o metabolismo do arsénio inorgânico.

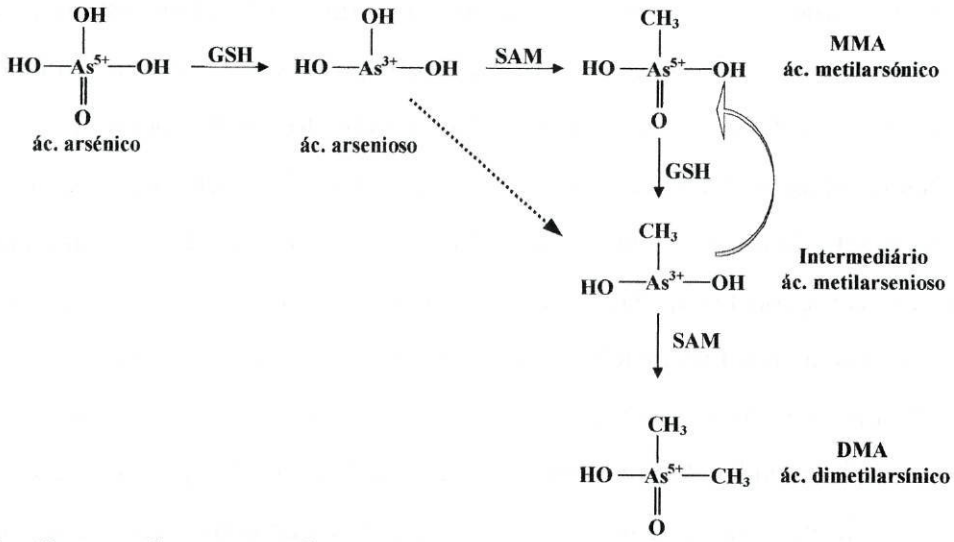


Figura I. 13 - Esquema de um possível mecanismo para o metabolismo do arsénio inorgânico nos mamíferos (adapt. da Fig. 2 de [15]). **GSH** – Glutationa; **SAM** – S-adenosilmetionina.

O tempo médio de permanência do arsénio *no sangue* é de cerca de 1 hora e *para a globalidade do corpo* é de cerca de 4 dias, sendo a urina o meio principal de excreção. Os tecidos onde se verifica um maior tempo de retenção do arsénio inorgânico são: pele, cabelo, epitélio escamoso da via gastrointestinal superior (cavidade oral, língua, esófago e parede do estômago), epidídimo, tiróide, esqueleto, e cristalino dos olhos. Excepto para o esqueleto, todos estes tecidos retêm o arsenito em maior concentração do que o arseniato, sendo as concentrações retidas de MMA e DMA muito inferiores às do arsénio inorgânico. As unhas e cabelo são os tecidos onde a concentração de arsénio é mais elevada, seguidos da pele e pulmões, ou seja, em tecidos com uma elevada quantidade de proteínas contendo cisteína (proteínas com grupos SH).

Entre a população humana existe, também, uma variação na susceptibilidade aos efeitos tóxicos do arsénio, influenciada por diversos factores como: a *idade em que ocorre a exposição* (as crianças são mais sensíveis ao efeito do arsénio do que os adultos), o *sexo* (as mulheres apresentam um pouco mais DMA e menos MMA na urina do que os homens, relacionado, provavelmente, com efeitos hormonais), a *dose de exposição* (o aumento da dose leva a um decréscimo da metilação, acabando mesmo por ser inibida para doses elevadas), o *estado nutricional* (dietas pobres em metionina, cisteína ou proteínas dadoras de grupos metilo diminuem a capacidade de metilar o arsénio, levando a um aumento da retenção de

arsénio pelos tecidos orgânicos; iões metálicos presentes na dieta - zinco e selénio - podem alterar o tipo de resposta ao efeito do arsénio), e a *exposição simultânea a outros agentes tóxicos* ou factores ambientais que influenciem a toxicidade da espécie de arsénio [19].

Arsénio: nutriente essencial?

Uma substância é considerada um nutriente essencial se obedecer aos critérios mencionados em [20]:

1. A substância está presente em todos os organismos para os quais é essencial.
2. Redução da exposição à substância, abaixo de certos limites, resulta consistente e reprodutivelmente numa deficiência de uma função fisiológica importante e a restituição da substância sob idênticas condições repara e impede a deficiência.
3. A gravidade dos sinais da deficiência aumentam quanto maior for a redução de exposição à substância.
4. As anormalidades produzidas pela deficiência de uma substância devem ser sempre acompanhadas por alterações bioquímicas específicas – ou seja, os mecanismos de acção bioquímicos devem ser conhecidos.

O arsénio está presente na matéria viva, mas será que satisfaz o segundo critério da essencialidade? Até ao momento, a essencialidade do arsénio não foi testada nos humanos e parece não ser necessário para nenhum processo bioquímico essencial.

4 - A PROBLEMÁTICA DO CONTROLO DO ARSÉNIO EM ÁGUAS DE CONSUMO

Os Estados Unidos da América líder, como sempre, no estabelecimento de regras e normas sobre produtos (a Europa acaba por adoptar as normas ditadas pelos E.U.A., embora com cerca de uma década de atraso), tem vindo a debruçar-se seriamente sobre o valor máximo admissível de arsénio, VMA (designado nos E.U. como MCL, Maximum Contaminant Level), nas águas de consumo com vista à minimização dos riscos em termos de Saúde Pública que este possa vir a infligir. A agência governamental responsável pela elaboração deste tipo de normas e, portanto, que define os limites de aceitação de certas espécies químicas em produtos destinados ao consumo humano, ou em produtos que, embora não sejam para consumo humano, possam vir a contaminá-los de alguma forma, é a EPA, Agência de Protecção Ambiental dos Estados Unidos da América.

Em 1975 a EPA decretou o valor de 50 μg/L (ppb) para o arsénio como VMA em águas destinadas ao consumo humano, com base numa norma do Serviço Público de Saúde que data de 1943 [21]. Este é o limite actual (Dezembro de 2001) nos E.U.A. e na maioria dos países da Europa, nomeadamente, em Portugal. A desactualização deste limite, face ao conhecimento actual sobre os efeitos do arsénio na saúde e aos resultados já existentes (embora em número reduzido) de estudos ambientais e epidemiológicos, levou a que em 1996, resultante do *Safe Drinking Water Act Amendments* [21, 22], fosse requerido à EPA uma revisão e actualização do VMA para este elemento nas águas de consumo. Em Março de 1999, um relatório da *National Academy of Sciences* concluiu que o corrente VMA não satisfazia os objectivos da EPA de proteger a saúde pública, devendo ser diminuído o mais brevemente possível [21]. Em resposta a estes mandatos, em 22 de Janeiro de 2001 a EPA publicou uma norma com um novo VMA para o arsénio de 10 μg/L, com o objectivo de proteger os consumidores contra os efeitos a longo prazo da exposição crónica a arsénio através da ingestão de água de consumo. O valor adoptado para este limite de 10 μg/L baseou-se no facto de reduzir os riscos para a saúde a um custo que justifica os benefícios obtidos: muitas estações de tratamento de água terão de instalar novo equipamento para remoção de arsénio, para que a água obedeça à nova norma; no entanto, evitará 16 a 26 cancros por ano não fatais da bexiga e pulmões; evitará 21 a 30 cancros fatais por ano da bexiga e pulmões; reduzirá a frequência de ocorrência de doenças não-carcinogénicas (cardiovasculares, neurológicas, diabetes, etc.). Em 2006 os sistemas de água dos E.U.A. deverão funcionar de modo a produzir água com concentrações de arsénio iguais ou inferiores ao novo VMA de 10 μg/L [21, 23, 24].

É de realçar que no estudo do novo limite máximo para o arsénio em água de consumo, a EPA incluiu os seguintes valores para avaliação: 3, 5, 10 e 20 μg/L [25]. Alguns dos factores que teve em conta para definir o novo valor limite foram: capacidade analítica dos laboratórios; ocorrência a nível nacional de arsénio nos sistemas de fornecimento de água; custos quantificados e não quantificados e benefícios da redução dos riscos para a saúde que ocorrerão sob o novo VMA. O primeiro valor a ser considerado foi o de 3 μg/L, dado ser o limite de quantificação atingido por vários métodos analíticos, embora não por muitos laboratórios. No entanto, a EPA decidiu definir o limite a um nível menos exigente, o de 10 μg/L, em que considera existir um equilíbrio entre os benefícios da redução dos riscos para a saúde e os custos que terão de ser suportados para obter esses benefícios (a diminuição do VMA vai obrigar a que muitas estações de tratamento de águas dispendam dinheiro na

aquisição de novos equipamentos; por outro lado, muitos dos laboratórios analíticos "correntes" não vão ter capacidade para efectuar análises de arsénio em tão baixas concentrações, dado não possuírem equipamento adequado e, mesmo, pessoal devidamente qualificado; se o VMA fosse de 3 μg/L, o panorama seria muito pior).

O estabelecimento de um novo limite máximo admissível para o arsénio nas águas de consumo não tem sido fácil, como se pode verificar pelo percurso temporal do processo: arrasta-se nos E.U.A., no mínimo, de 1989 até hoje! Note-se que em 1989 a EPA não cumpriu o prazo limite dado pelo Congresso para a revisão do VMA; em 1996 o Congresso impôs um novo limite para Janeiro de 2001 mas, ainda durante o ano de 2000, prolongou o prazo para 22 de Julho de 2001 [26]. Em Janeiro de 2001, poucas horas antes de cessar a Administração de Clinton, foi aprovado o limite de 10 μg/L, mas em Março do mesmo ano o administrador da EPA, Christine T. Whitman, da nova presidência Bush, revogou este limite três dias antes da sua entrada em vigor [26], pedindo um novo adiamento para Fevereiro de 2002, requerendo, uma vez mais, uma reavaliação dos dados científicos, assim como dos custos e benefícios da remoção do arsénio da água fornecida pelas estações para consumo [27]. Todos estes protelamentos estão, com certeza, ligados a aspectos políticos e económicos, que acabam por se sobrepor ao factor mais importante que é o efeito pernicioso sobre a saúde que o arsénio pode ter. O facto de o grande contaminante da água ser a Mãe Natureza (o arsénio inorgânico que atinge as águas subterrâneas resulta, essencialmente, da alteração e dissolução das rochas e solos) e não a indústria, complica mais o processo dado que torna impossível imputar os custos da poluição ao "poluidor", pelo que terá de ser a população a pagar, via conta mensal da água, os custos resultantes da introdução de novo equipamento e metodologias de tratamento da água para remoção do arsénio. Por outro lado as indústrias mineiras e de preservação da madeira terão que tratar as águas residuais resultantes das suas actividades - quanto menor for o limite VMA mais dispendioso será o processo de tratamento dessas águas residuais, de modo a que não venham a contaminar as águas subterrâneas. Dado o poder que estas indústrias têm em termos económicos e políticos, elas são as principais condicionadoras do valor limite a adoptar, sendo grandemente as responsáveis pelo facto do VMA não ser mais baixo do que os 10 μg/L [26].

Para concluir este aspecto político-económico na definição do VMA para o arsénio em águas de consumo humano, o *National Research Council* dos E.U.A. diz no seu relatório, efectuado a pedido da EPA, com base nos resultados dos crescentes estudos epidemiológicos, que quem consome diariamente água com 3 ppb de arsénio tem um risco de cerca de 1 em

1000 de contrair cancro da bexiga ou do pulmão durante o seu tempo de vida. Se a água contiver 10 ppb de arsénio o risco aumenta para mais de 3 em 1000 e se a concentração for de 20 ppb o risco é de cerca de 7 em 1000, com base num consumo de 1L de água por dia. Neste momento, a EPA continua a examinar valores entre 3 a 20 ppb como possíveis VMA, não havendo ainda qualquer decisão por parte do administrador Whitman sobre onde situar o limite máximo admissível para o arsénio nas águas de consumo. Há já, no entanto, um receio por parte de empresas de utilidade pública relacionadas com o tratamento e fornecimento de água, de não conseguirem suportar os custos adicionais para efectuar a remoção do arsénio se o limite for da ordem dos 10 ppb ou inferior e, portanto, sejam forçadas a abrir falência, deixando os poços privados das casas utilizar água não tratada contaminada com arsénio [27].

Concluindo, o actual VMA para o arsénio na água de consumo mantém-se nos 50 ppb!

Com a redução do VMA do arsénio nas águas de consumo humano, a quantidade de arsénio ingerida através da alimentação torna-se relativamente mais significativa. Um adulto masculino de 25 a 30 anos, com um peso de 79 Kg, pode ingerir 9,9 μg de arsénio por dia através dos alimentos. Se a água que bebe apresenta 50 μg/L de arsénio inorgânico, a quantidade de arsénio ingerida através dos alimentos não é significativa; no entanto, se a água contiver 5 μg/L e se beber 2 litros por dia, as contribuições de arsénio por parte da água e da alimentação tornam-se comparáveis [18]. É, assim, de prever que, com a diminuição do VMA para arsénio na água de consumo, o controlo da quantidade de arsénio nos alimentos venha a ser também mais intenso e objecto de maior estudo.

5 - COMPARAÇÃO DE LIMITES DE DETECÇÃO ENTRE DIVERSOS MÉTODOS INSTRUMENTAIS PARA VÁRIAS ESPÉCIES VESTIGIÁRIAS

No capítulo anterior ficou bem clara a preocupação por parte dos E.U.A. em alterar o VMA do arsénio na água de consumo de 50 ppb para um valor mais baixo que, muito provavelmente, se situará entre os 3 e 20 ppb. A alteração deste limite vai obrigar a que se criem metodologias analíticas capazes de atingir limites de quantificação que sejam cerca de 5 a 10 vezes inferiores ao limite que irá ser estipulado. Resultante do *Safe Drinking Water Act* de 1996 [22], a fundação de pesquisa AWWA patrocinou um estudo de inventariação e avaliação das metodologias praticadas nos laboratórios de análise de águas em termos de limites de quantificação, aliados ao tipo e sofisticação do equipamento e grau de qualificação do pessoal utilizador, de modo a tentar seleccionar os métodos capazes de detectar arsénio a níveis bem inferiores ao menor dos valores que se encontram em estudo como possíveis novos

VMA (o menor valor é, neste momento, de 3 ppb, uma vez que a gama em estudo pela EPA é de 3, 5, 10 e 20 ppb). Receia-se que muitos dos laboratórios correntes não terão capacidade económica para dar resposta a esta exigência, pois não possuem equipamento suficientemente sofisticado nem estão providos de pessoal devidamente qualificado para utilização desse equipamento. Torna-se, também, importante a existência de metodologias capazes de efectuar a especiação do arsénio, uma vez que será necessário proceder à remoção deste nas águas que apresentem uma concentração superior ao VMA e a tecnologia a aplicar para a remoção é função das espécies de arsénio presentes na água. Idealmente, deseja-se que os métodos a utilizar na determinação do arsénio utilizem equipamentos de baixo custo e de fácil utilização, que possam ser adquiridos pela grande maioria dos laboratórios e utilizados por pessoal não altamente qualificado. Este desejo será difícil de se satisfazer quando se fala de métodos instrumentais como a EM-ICP ou mesmo a EAA-CG, acoplados ou não a GH, mas não será muito difícil de conseguir quando se fala de métodos electroquímicos, como a voltametria, com a vantagem de se poder proceder directamente à especiação iónica do arsénio.

O desempenho de um método em termos de precisão, exactidão, rapidez da análise e custo é determinante no estabelecimento de um valor VMA para uma espécie, pois se não existirem métodos capazes de determinar com fiabilidade a espécie a um nível de concentração inferior ao do VMA não será possível verificar se o produto está conforme com a norma, assim como será indesejável que o custo de efectuação da análise (e consequentemente, o custo a pagar pelo cliente) seja exorbitante, de tal modo que o número de laboratórios capazes de o suportar fiquem reduzidos a um número muito restrito.

Na Tabela I. 9 comparam-se os limites de detecção (LD) para o arsénio obtidos por vários métodos analíticos. Será interessante notar que na referência [28] (trabalho publicado em 1998 e patrocinado pela AWWA, relativo ao estudo de inventariação e avaliação das metodologias praticadas nos laboratórios de análise de águas), onde é apresentada uma tabela com os limites de detecção para vários métodos, não é efectuada nenhuma referência a métodos electroquímicos - somente a métodos de espectrometria de emissão óptica (EEO) com plasma, tipo ICP ou DCP, ou de absorção atómica (EAA), ambos acoplados a outras técnicas como gerador de hidretos (GH), cromatografia iónica (CI) e, para a EAA, câmara de grafite (CG) – apesar de ser um trabalho muito recente.

Tabela I. 9 – Métodos de determinação de arsénio e respectivos LD.

Método Analítico	LD / ppb				Referência
	As(III+V)	As(III)	As(V)	DMA	
AN e AN - Extracção	0,01	---	---	---	[29]
CG - Complexação	10	---	---	---	[30]
CG-DCE-GH	0,002; 0,008	---	---	---	[28]
CG-DFI-GH	0,0008	---	---	---	[31]
	0,001	---	---	---	[28]
EAA-CG	0,4	---	---	---	[32]
EAA-CG - Extracção	0,006; 0,1; 0,7; <1	---	---	---	[28]
EAA-CG-CI	4; 5	---	---	0,02	[28]
	---	1	1	---	[33]
EAA-CG-GH	0,2; 0,6	---	---	---	[28]
EAA-CG-HPLC	250; 10	---	---	---	[28]
EAA-GH	0,002; 0,2	---	---	---	[28]
EAA-GH-SF	10	---	---	---	[34]
EEO-DCP-CI	2,5	---	---	---	[35]
EEO-DCP-GH	0,6	---	---	---	[28]
EEO-ICP-Ads	2	---	---	---	[36]
EEO-ICP-GH	0,8	---	---	---	[37]
	1,1	---	---	---	[38]
EM-ICP-CI	2	---	---	---	[28]
GH	1,5	---	---	---	[28]
GH - Extracção	0,03	---	---	---	[28]
GH-DLH	---	0,1	---	---	[39]
Ads-DP-CSV	---	0,3 (t_{ac} 1min)	---	---	[40]
	4,4 (t_{ac} 1min)	---	---	---	[41]
	0,2 (t_{ac} 5min)	0,2 (t_{ac} 5min)	---	---	[42]
CCSA e FS-P	---	---	0,1(t_{ac} 1min)	---	[43]
SPCoul	---	10 (t_{ac} 4min)	---	---	[44]
DC-CSV	0,9 (t_{ac} 40s)	---	---	---	[45]
DP-ASV	---	0,02 (t_{ac} 20min)	---	---	[46]
DP-CSV	---	1 (t_{ac} 2min)	---	---	[47]
	0,06 (t_{ac} 2min)	---	---	---	[48]
	0,5 (t_{ac} 4min)	---	---	---	[49]
DPP	20 ; 7	---	---	---	[50]
	---	0,3	---	---	[51]
	---	0,6	---	---	[52]
	20	---	---	---	[53]
DPP-IC	---	12	---	---	[54]
FSDP-CSV	0,4 (t_{ac} 30s)	---	---	---	[44]
LS-CSV	---	2 (t_{ac} 1,5min)	---	---	[55]
PSA (GFE)	0,1 (t_{ac} 30min)				[56]
SW-CSV	2 (t_{ac} 3min)	0,2 (t_{ac} 40s)	---	---	[57]
	0,6 (t_{ac} 1min)	0,7 (t_{ac} 1min)	---	---	[58]
	---	0,02 (t_{ac} 1min) 0,005 (t_{ac} 10min)	---	---	[59]

Em 1999 a EPA [60] apresenta um trabalho idêntico ao da AWWA, ainda dentro do objectivo de definir o novo VMA, em que, mais uma vez, a maioria dos métodos referenciados como correntemente aprovados pela EPA para a análise de água de consumo são EEO-ICP (LD 8 e 50 ppb), EM-ICP (LD 1,4 ppb), EAA-CG (LD 0,5; 1 e 5 ppb) e EAA-GH (LD 0,5 e 1 ppb). Faz, de seguida, referência a seis métodos ***não*** correntemente aprovados para análise de águas de consumo, dois dos quais se referem a EAA-GH (LD 0,002 e 1 ppb), um a EAA-CG (LD 1 ppb), um a EM-ICP (LD 0,4 ppb), um a EEO-ICP (LD 3 ppb) e, finalmente, um a *ASV* (LD 0,1 ppb). Este é o único método electroquímico, neste caso voltamétrico, a ser referenciado em todos estes trabalhos em curso pela EPA, muito embora o comentário a este método seja, e passa-se a citar (pág. 21 de [60]): " A Voltametria de Redissolução Anódica é a alternativa menos dispendiosa para a medição do arsénio dissolvido nas águas de consumo. Esta técnica não requer equipamento muito caro (quando comparado com EEO-ICP e EAA-CG) [...]. Os requisitos técnicos para efectuar esta análise não são muito elevados [...]. Aliado ao baixo custo e facilidade de utilização, este método tem também utilidade para efectuar a monitorização no campo da água de consumo. Por estas razões, a *ASV* é citada como opção não dispendiosa para a medição de arsénio. Deve ser notado novamente que a técnica de *ASV* só mede espécies livres de arsénio na fracção dissolvida."

Embora não notado neste comentário, realce-se aqui o valor extremamente competitivo do LD para as metodologias voltamétricas relativamente aos métodos usuais de EEO-ICP e EAA-CG, acoplados ou não a GH; a única desvantagem deste método voltamétrico poderá ser o facto da análise não ser multielementar, muito embora o mesmo aconteça com as técnicas de absorção atómica e as técnicas de EEO-ICP acopladas a GH, e ainda, o que será mais penalizante, ser necessário proceder a um desarejamento de cada solução de leitura durante 5 a 10 minutos.

Concluindo, relativamente aos métodos analíticos para determinação do arsénio, com ou sem especiação, a voltametria é um método extremamente competitivo ao qual deverá ser dada a atenção ou importância que realmente merece – bons LD, baixos custos em termos de equipamento e manutenção, fácil de utilizar, capaz de proceder directamente à especiação do arsénio em solução.

No que diz respeito à análise dos restantes iões metálicos vestigiários em águas destinadas a consumo, referem-se na Tabela I. 10 os limites de detecção (LD) obtidos por vários métodos analíticos.

Tabela I. 10 – Métodos de determinação de espécies vestigiárias e respectivos LD.

Ião	Método	LD / ppb	Ref.ª
Ag	*PSA / GFE*	0,1 (t_{ac} 30min)	[56]
	AN- Te coprecipitação	2	[61]
Al	EEO-ICP EEO-ICP- Ga coprecipitação (a)	20 0,35	[62]
	EEO-ICP EAAC	10 20	[63]
B	EEO-ICP EAAC	4 1000	[63]
Ba	EEO-ICP EAAC	0,3 20	[63]
	EEO-ICP EM-ICP	2,6 0,13	[64]
Be	EEO-ICP EAAC	0,2 1	[63]
	EM-ICP	1,5	[64]
Bi	*PSA / MFE*	0,5 (t_{ac} 30min)	[56]
	EM-ICP-GH EAA-TQ-GH	1 10	[65]
Cd	*PSA / MFE*	0,001 (t_{ac} 30min)	[56]
	EEO-ICP EEO-ICP-Ga coprecipitação (a)	7,2 0,24	[62]
	EEO-ICP EAAC	2 1	[63]
	EM-ICP-pré-concentração (b)	0,03	[66]
	DP-ASV	0,1	[67]
	Ads-DP-CSV	0,1 (t_{ac} 1min)	[68]
	ASV	0,2 (t_{ac} 1min)	[69]
Co	*PSA / MFE*	0,1 (t_{ac} 30min)	[56]
	EEO-ICP EEO-ICP-Ga coprecipitação (a)	4,2 0,11	[62]
	EEO-ICP EAAC	6 5	[63]
	EM-ICP	0,14	[64]
	EM-ICP-pré-concentração (b)	0,05	[66]
	Ads-DP-CSV / HMDE	0,1 (t_{ac} 50s)	[67]
	Ads-DP-CSV *Ads-SW-CSV*	0, 1 (t_{ac} 1min) 0, 1 (t_{ac} 1min)	[68]
	HP-Ads-CSV	0,003 (t_{ac} 20s)	[70]
Cr	EEO-ICP EEO-ICP-Ga coprecipitação (a)	25 0,15	[62]
	EEO-ICP EAAC	3 3	[63]
	EEO-ICP EM-ICP	5,4 0,27	[64]
Cr(VI)	CI	1	[71]
Cs	EM-ICP	0,072	[64]
Cu	*PSA / MFE*	0,1 (t_{ac} 30min)	[56]
	EEO-ICP EEO-ICP-Ga coprecipitação (a)	2,4 0,016	[62]
	EEO-ICP EAAC	2 2	[63]
	EEO-ICP EM-ICP	3,6 0,68	[64]
	DP-ASV	1	[67]
	EM-ICP-pré-concentração (b)	0,2	[66]
	Ads-DP-CSV	0, 2; 0,3; 0,4 (t_{ac} 1min)	[68]
	ASV	0,8 (t_{ac} 1min)	[69]
Fe	*PSA / MFE*	0,1 (t_{ac} 30min)	[56]
	EEO-ICP EEO-ICP-Ga coprecipitação (a)	6,3 0,05	[62]

	EEO-ICP EAAC	2 5	[63]
	Ads-LS-CSV	2 (t_{ac} 1min)	[68]
	HP-Ads-CSV	0,007 (t_{ac} 1min)	[72]
Ge	*Ads-DP-CSV*	10 (t_{ac} 1min)	[68]
Hf	EM-ICP	0,68	[64]
Hg	*PSA / GFE*	0,1 (t_{ac} 30min)	[56]
	EF-VF	0,002	[73]
I	*Ads-DP-CSV* *Ads-SW-CSV*	3 (t_{ac} 1min) 0, 6 (t_{ac} 1min)	[68]
Mn	*PSA / MFE*	1 (t_{ac} 30min)	[56]
	EEO-ICP EEO-ICP-Ga coprecipitação (a)	1,5 0,04	[62]
	EEO-ICP EAAC	0,5 3	[63]
	EM-ICP-pré-concentração (b)	0,05	[66]
Mo	EEO-ICP EEO-ICP-Ga coprecipitação (a)	14 3	[62]
	EM-ICP	0,24	[64]
	EM-ICP-pré-concentração (b)	0,3	[66]
	Ads-DP-CSV	0, 1; 1 (t_{ac} 1min)	[68]
	Ads-DP-CSV	0,02 (t_{ac} 5min)	[74]
Ni	*PSA / MFE*	0,1 (t_{ac} 30min)	[56]
	EEO-ICP EEO-ICP-Ga coprecipitação (a)	31 0,32	[62]
	EEO-ICP EAAC	8 8	[63]
	EEO-ICP EM-ICP	12 0,77	[64]
	EM-ICP-pré-concentração	0,03	[66]
	Ads-DP-CSV / HMDE	0,1 (t_{ac} 50s)	[67]
	Ads-DP-CSV	0, 1; 200 (t_{ac} 1min)	[68]
	HP-Ads-CSV	0,1 (t_{ac} 20s)	[70]
	Ads-SW-CSV / MFE	0,05	[75]
Pb	*PSA*	0,001 (t_{ac} 30min)	[56]
	EEO-ICP EEO-ICP-Ga coprecipitação (a)	70 0,45	[62]
	EEO-ICP EAAC	40 20	[63]
	EM-ICP	0,30	[64]
	EM-ICP-pré-concentração (b)	0,05	[66]
	DP-ASV	0,1	[67]
	Ads-DP-CSV	0, 3 (t_{ac} 1min)	[68]
	ASV	0,2 (t_{ac} 1min)	[69]
	PSA	1	[75]
	EEO-ICP-GH EEO-ICP	1 40	[76]
Rb	EM-ICP	0,13	[64]
Sb	*PSA / GFE*	0,1 (t_{ac} 30min)	[56]
	AN- Te coprecipitação	5	[61]
	EM-ICP	0,19	[64]
	Ads-DP-CSV	0,6 (t_{ac} 1min)	[68]
	ASV *ASCP*	1 (t_{ac} 2min) 6 (t_{ac} 5min)	[77]
Se	*PSA / MFE*	0,5 (t_{ac} 30min)	[56]
	AN- Te coprecipitação	5	[61]
	EM-ICP-GH EAA-TQ-GH	6 10	[65]
	Ads-DP-CSV	0,1 ; 3 (t_{ac} 1min)	[68]
	Asd-DP-CSV	0,8 (t_{ac} 15min)	[78]
Sn	*PSA / GFE*	0,5 (t_{ac} 30min)	[56]
	EM-ICP	0,21	[64]

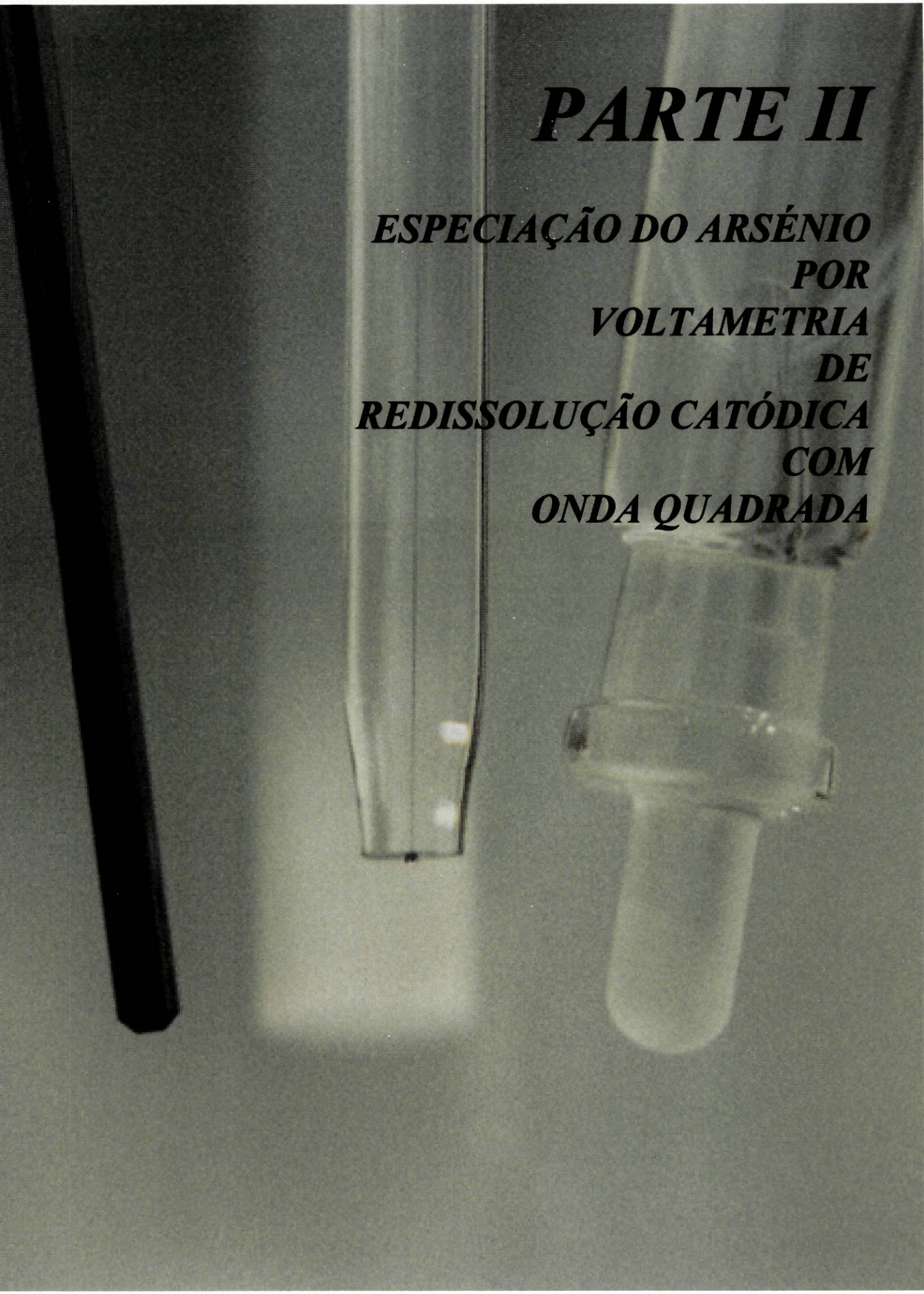
	EM-ICP-pré-concentração (b)	0,07	[66]
	Ads-DP-CSV	0,05 ; 2 (t_{ac} 1min)	[68]
Sr	EEO-ICP EM-ICP	0,28 0,13	[64]
Ta	EEO-ICP EAAC	10 800	[63]
	EM-ICP	0,088	[64]
Te	EM-ICP-GH EAA-TQ-GH	1 10	[65]
	Ads-DP-CSV	10 (t_{ac} 1min)	[68]
Ti	EEO-ICP EEO-ICP-Ga coprecipitação (a)	2,7 0,05	[62]
	EEO-ICP EAAC	0,8 50	[63]
	Ads-DP-CSV	0,3; 5 (t_{ac} 1min)	[68]
Tl	*PSA / MFE*	0,1 (t_{ac} 30min)	[56]
	EM-ICP	0,79	[64]
	DP-ASV	0,1	[67]
U	EEO-ICP EAAC	20 7000	[63]
	EM-ICP	0,091	[64]
	EM-ICP-pré-concentração (b)	0,03	[66]
	Ads-DP-CSV *Ads-LS-CSV*	0,2 ; 0,7 (t_{ac} 1min) 1 (t_{ac} 1min)	[68]
V	EEO-ICP EEO-ICP-coprecipitação (a)	3,3 0,45	[62]
	EEO-ICP EAAC	2 20	[63]
	EEO-ICP-Ga coprecipitação (a)	8,5	[64]
	Ads-LS-CSV	0,6 (t_{ac} 1min)	[68]
Y	EEO-ICP EEO-ICP-Ga coprecipitação (a)	1 0,040	[62]
	EEO-ICP EM-ICP	1,2 0,057	[64]
W	EEO-ICP EAAC	20 500	[63]
	EM-ICP	0,36	[64]
Zn	*PSA / MFE*	0,1 (t_{ac} 30min)	[56]
	EEO-ICP EEO-ICP-coprecipitação (a)	2,4 0,015	[62]
	EEO-ICP EAAC	3 0,6	[63]
	EEO-ICP EM-ICP	2,4 1,51	[64]
	DP-ASV	1	[67]
	Ads-DP-CSV / HMDE	0,3 (t_{ac} 1min)	[68]
	ASV	0,8 (t_{ac} 1min)	[69]
Zr	EEO-ICP EM-ICP	2,4 0,079	[64]

(a) Utilização de uma técnica de pré-concentração com base na coprecipitação dos iões metálicos vestigiários com o precipitado de gálio por adição de NaOH.
(b) Utilização de um sistema de fluxo para pré-concentração da amostra com uma mini-coluna I-8-HOQ.
(c) Utilização de uma técnica de pré-concentração com base na coprecipitação dos iões metálicos vestigiários com o precipitado metálico de Te por adição de $SnCl_4$.

Observando a tabela anterior, os métodos que apresentam melhores limites de detecção são os electroquímicos, no entanto, são métodos unielementares, quanto muito analisarão até quatro iões simultaneamente, o que os coloca em grande desvantagem relativamente aos métodos espectrométricos com plasma ICP ou DCP. O método EEO-ICP apresenta, regra geral, limites de detecção ligeiramente mais baixos, melhor estabilidade ao longo do tempo e,

mais importante, menos interferências químicas que os métodos EEO-DCP ou EAA, dadas as altas temperaturas atingidas num plasma ICP (6000 a 10000 K, comparado com 5700 a 6000 K no plasma DCP, ou 3500 K na chama por EAA), sendo capaz de determinar quase a totalidade dos elementos da tabela periódica com limites de detecção entre 0,2 e 25 ppb para a maioria dos elementos [79].

Outra técnica capaz de determinar todos os elementos da tabela periódica (à excepção do He, F, Ne, H, C, N, O) é a espectrometria com detector de massa usando o plasma do tipo ICP como fonte geradora de iões (EM-ICP). Os LD para os elementos mais leves situam-se em valores inferiores a 1 ppb e para os elementos mais pesados os valores são da ordem ou menores do que 0,05 ppb [79]. No entanto, as amostras introduzidas no plasma não deverão ter um teor em CTSD superior a 2g/L para que não haja colmatação, ou bloqueio, do orifício de entrada do cone, levando a perdas de sensibilidade. Devido a este facto, a maioria do tipo de amostras, principalmente materiais geológicos, terão que sofrer fortes diluições o que leva a que os limites de quantificação, LQ, acabem por não ser tão bons quanto os LD, dado que muitas espécies acabarão por atingir concentrações demasiado baixas para serem detectadas. Uma desvantagem deste método é o elevado custo do equipamento e, também, o alto custo em termos de manutenção em funcionamento dado o elevado consumo de árgon durante a fase analítica.



PARTE II

ESPECIAÇÃO DO ARSÉNIO POR VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO CATÓDICA COM ONDA QUADRADA

Fotografia de Capa – Pormenor do Sistema de Três Eléctrodos Utilizados na Análise Voltamétrica

Esquerda: eléctrodo de referência Ag/ AgCl / KCl 3 mol/L

Centro: Eléctrodo de Mercúrio de Gota Suspensa (HMDE)

Direita: Eléctrodo Auxiliar de Carbono

Atrás: Agitador Mecânico de Teflon

Foto de M. Adelaide A. Ferreira

Nesta parte do trabalho descrevem-se os estudos efectuados na determinação de As(III) e As(V) por Voltametria de Onda Quadrada (SWV), com concentração prévia das espécies num Eléctrodo de Mercúrio de Gota Suspensa (HMDE).

O objectivo destes estudos consistiu em desenvolver métodos voltamétricos capazes de quantificar a espécie As(III) e o As(total), obtendo-se indirectamente o valor da espécie As(V) por diferença.

Um segundo objectivo, não menos importante, foi o de tentar obter limites de quantificação o mais baixos possíveis (< 5 ppb), tendo em vista a aplicabilidade dos métodos ao doseamento de As(III) e As(V) em águas naturais e, também, tendo presente que as tendências normativas internacionais actuais são para a diminuição drástica dos VMA e VMR do arsénio nas águas de consumo humano (estão em consideração valores entre 3 a 20 ppb pela U.S.E.P.A.).

1 - ANÁLISE VOLTAMÉTRICA

1.1 - Perspectiva Histórica

Na análise ambiental podem ser utilizados, praticamente, todos os métodos electroanalíticos, como a polarografia, voltametria, potenciometria, coulometria, condutimetria, amperometria e electrogravimetria. A escolha do método depende da espécie que se quer determinar e da matriz em que se encontra, para além da sensibilidade e custo. Depois da potenciometria, a voltametria é o método electroquímico mais utilizado neste tipo de análise [80].

Em termos históricos, a voltametria surgiu com a polarografia (termo associado à voltametria com o eléctrodo de mercúrio gotejante, DME, e registo automático das curvas intensidade de corrente *vs* potencial relativas às reacções de electrólise ocorridas na célula por parte de substâncias electroactivas) desenvolvida pelo cientista Heyrovsky no início dos anos 20 [81]. Em 1931, Zbinden surge com a ideia da análise com uma fase de pré-concentração (*stripping*) aplicada à electrogravimetria, mas a que ninguém deu devida importância durante cerca de 20 anos. Em meados dos anos 50 surge a actual análise com pré-concentração, com os trabalhos desenvolvidos por W. Kemula sobre o eléctrodo de mercúrio de gota suspensa (HMDE, *hanging mercury drop electrode*), onde era realçada a grande sensibilidade da técnica. Durante os anos 60 verificou-se um declínio na utilização da voltametria embora fosse uma época de inovação técnica, nomeadamente a incorporação no passo de redissolução

de novas modulações para as ondas de potencial, surgindo, paralelamente amplificadores a custo muito baixo que puderam ser incorporados nos equipamentos comerciais. Os anos 70 foram caracterizados pelo desenvolvimento de novas técnicas de pré-concentração / redissolução, desenvolvimento de substratos de carbono para deposição do filme de mercúrio, introdução de instrumentos multifunções e introdução do modo de impulsos diferenciais na aplicação de potencial. Em 1976 a análise com a fase de pré-concentração é aplicada à potenciometria por Jagner e Graneli, passando a técnica a ser de imediato aplicada à determinação de iões metálicos vestigiários em águas naturais por cientistas ambientais. Nos anos 80, os progressos estão associados ao desenvolvimento da área computacional, passando os instrumentos a ser controlados via computador. A análise com a fase de pré-concentração é, presentemente, uma técnica muito sensível e rápida, aplicável a vários campos da ciência, começando a ser utilizada, ou retomada, nos laboratórios analíticos, fazendo jus à sua elevada sensibilidade e baixíssimo custo, excelente alternativa às técnicas espectrométricas com detecção óptica ou de massa, ou mesmo técnicas potentes como a activação neutrónica.

1.2 - Técnicas Voltamétricas

Na análise voltamétrica mede-se a intensidade de corrente que atravessa um eléctrodo na sequência de uma variação de potencial que lhe é aplicada. As diferentes técnicas voltamétricas distinguem-se, essencialmente, pela diferente forma de variação do potencial aplicado. Pode-se dizer que a evolução introduzida no tipo de modulação da forma do potencial foi o resultado de uma investigação constante dirigida para atingir limites de detecção cada vez menores, não sendo de admirar que às técnicas voltamétricas mais avançadas, com utilização de formas mais complexas de modulação de potencial, estejam associados, em geral, limites de detecção mais baixos.

Na tabela seguinte encontram-se resumidas as várias técnicas voltamétricas de impulsos com as respectivas formas de modulação do potencial e limites de detecção. As designações dos símbolos aí apresentados são as seguintes:

τ – intervalo de tempo referente ao período de um ciclo;

t – tempo de duração do impulso;

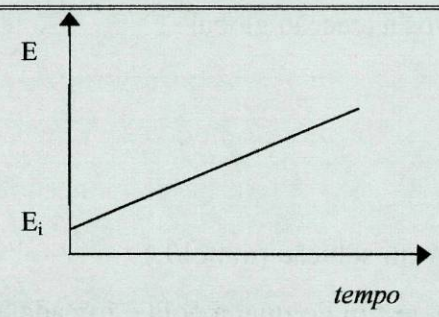
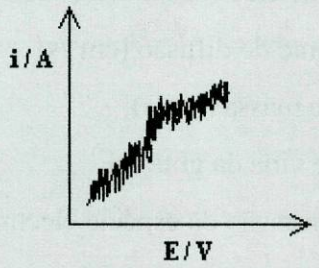
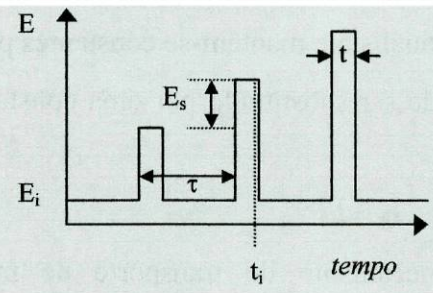
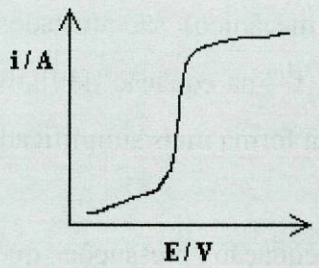
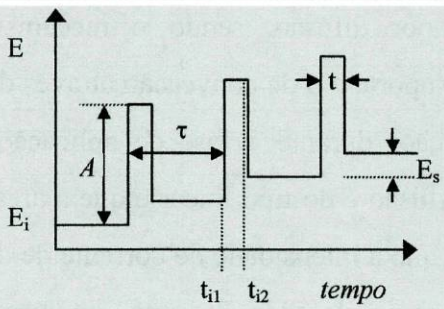
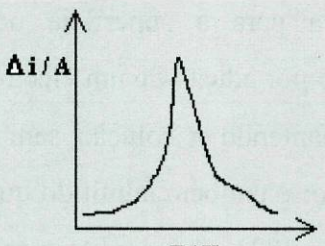
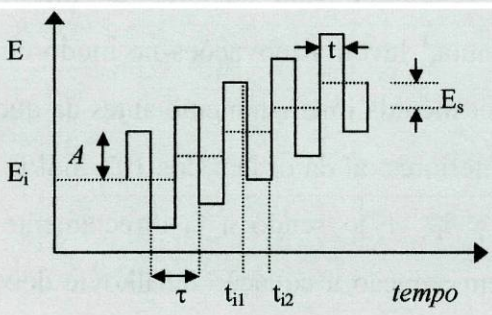
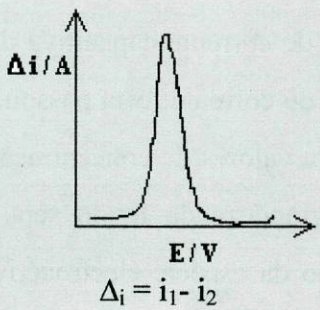
E_i – potencial inicial;

E_s – degrau de potencial entre cada ciclo;

A – amplitude do impulso;

t_i, t_{i1} e t_{i2} – instantes em que é efectuada a medição da intensidade de corrente.

Tabela II. 1 – Técnicas voltamétricas e respectivas formas de potencial e limites de detecção.

Técnica Voltamétrica	Forma da modulação do potencial com o tempo	Tipo de Voltamograma i vs V	LD
NP [82]			10^{-3} a 10^{-5} mol/L
NPV [83]			10^{-6} a 10^{-7} mol/L
DPV [83]			10^{-7} a 10^{-8} mol/L
SWV [82,84]			10^{-9} a 10^{-10} mol/L

NP – Polarografia Normal ou Clássica; *NPV*- Voltametria Normal de Impulsos; *DPV* – Voltametria Diferencial de Impulsos; *SWV* – Voltametria de Onda Quadrada.

O método voltamétrico de análise química consiste na interpretação das curvas *intensidade de corrente - potencial* , *i vs E*, resultantes da electroredução ou electroxidação das espécies em solução. No caso de um eléctrodo de mercúrio gotejante (DME), a equação analítica que traduz, em determinadas condições, a dependência proporcional da intensidade de corrente relativamente à concentração da espécie em solução é denominada **equação de Ilkovic** e é descrita por:

$$\mathbf{i_d = 708nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}C_{sol}}$$

Os símbolos presentes na equação designam:

i_d – intensidade de corrente limite de difusão(μA)

n – número de electrões transferidos relativos à reacção global

D – coeficiente de difusão (cm^2/s)

m – fluxo de massa (mg/s)

t – tempo de vida da gota (s)

C_{sol} – concentração da espécie electroactiva em solução (mmol/L)

Os parâmetros **m** e **t** ($t = t_{máx}$, tempo ao fim do qual a gota é forçada a cair por meio de um martelo mecânico) são ajustados pelo analista e mantêm-se constantes pelo que o produto $708nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}$ na equação de Ilkovic pode ser substituído por uma constante **k**, tomando a equação uma forma mais simplificada:

$$\mathbf{i_d = kC_{sol}}$$

Esta equação pressupõe que o mecanismo de transporte de massa da espécie electroactiva para a superfície ocorre por difusão, sendo o mecanismo de migração minimizado por adição de um electrólito suporte e o de convecção através da estabilização da solução (mantendo a solução sem agitação) durante a fase de aplicação do potencial de redissolução; é também admitido que a difusão é do tipo linear e que a área da gota aumenta com o tempo [83]. O reconhecimento de que a intensidade de corrente de difusão aumentava com o tempo, sendo máxima para o tempo de vida da gota, ao mesmo tempo que a intensidade de corrente capacitiva diminuía,[1] levou a inovações no modo de amostragem da intensidade de corrente: esta passou a ser medida imediatamente antes da queda da gota. No entanto, para valores de concentração inferiores ou da ordem dos 10^{-5} mol/L a $\mathbf{i_c}$ é da mesma ordem de grandeza da $\mathbf{i_f}$, ou seja, $\mathbf{i_d \neq i_f}$. Não sendo a $\mathbf{i_d}$ directamente proporcional à concentração da espécie electroactiva em solução a equação de Ilkovic deixa de ser válida. Resulta daqui a limitação da Polarografia Normal, *NP*, ditada pela $\mathbf{i_c}$, a valores de concentração da ordem dos 10^{-5} mol/L.

Na Voltametria Normal de Impulsos, *NPV* (Tabela II.1), mantém-se o potencial ao valor do E_i durante a maior parte do tempo de vida da gota (para que não haja esgotamento da espécie na região próxima do eléctrodo) e um pouco antes da queda da gota aumenta-se bruscamente o potencial até a um valor *E* durante um curto tempo (~ 50 ms). Procede-se à

[1] $\mathbf{i_{d(máx)} = i_f + i_r = i_f + (i_f' + i_c)}$, sendo $\mathbf{i_f}$ a intensidade de corrente faradaica, $\mathbf{i_r}$ a intensidade de corrente residual que é formada por uma componente faradaica, $\mathbf{i_f'}$, devido a oxidação ou redução de impurezas presentes em solução, e uma componente capacitiva dominante, $\mathbf{i_c}$, correspondente à eléctrica que tem de ser transferida para o eléctrodo para que atinja o valor do *E* imposto, devido à carga da dupla camada.

medição da intensidade de corrente imediatamente antes da queda da gota, ao tempo t_i, e termina-se o impulso levando o potencial ao valor E_i, ao mesmo tempo que a gota é desalojada. O facto da electrólise durante a maior parte do tempo de vida da gota ser desprezável leva a que a concentração da solução se mantenha sensivelmente uniforme até à aplicação do impulso, o que aumenta a intensidade de corrente faradaica medida, permitindo atingir limites de detecção da ordem dos 10^{-6} a 10^{-7} mol/L.

Na Voltametria Diferencial de Impulsos, *DPV* (Tabela II. 1), o potencial inicial aplicado durante a maior parte do tempo de vida da gota aumenta de gota para gota, em pequenos incrementos de amplitude constante, E_s; um pouco antes da queda da gota aplica-se um impulso de potencial de valor constante durante um tempo curto. São medidas duas intensidades de corrente na mesma gota: uma imediatamente antes da aplicação do impulso, ao tempo t_{i1}, e outra imediatamente antes da queda da gota, ao tempo t_{i2}. O registo é efectuado como a diferença entre estas duas intensidades de corrente, i_2-i_1, em função do potencial, dando origem a voltamogramas em forma de "pico". O aumento de sensibilidade nesta técnica deve-se à diminuição da contribuição da componente de intensidade capacitiva, uma vez que se procede à subtracção de dois valores relativamente próximos, permitindo atingir limites de detecção da ordem dos 10^{-7} a 10^{-8} mol/L.

Na Voltametria de Onda Quadrada, *SWV* (Tabela II. 1), a corrente é medida durante intervalos de tempo muito curtos na parte final da onda positiva, ao tempo t_{i1}, e na parte final da onda negativa, ao tempo t_{i2}, de cada onda quadrada. A diferença entre as intensidades de corrente, $\mathbf{i_1}$-$\mathbf{i_2}$, são registadas em função do potencial em escada e o voltamograma obtido é um pico simétrico idêntico ao obtido na *DPV*. A *SWV*, em relação à DPV, é mais rápida e apresenta uma sensibilidade maior uma vez que a intensidade de corrente global resulta na soma de duas correntes: anódica (fase positiva do impulso oxidação) e catódica (fase negativa do impulso – redução). O facto da *SWV* produzir voltamogramas em tempos extremamente curtos torna-a adequada para ser utilizada acoplada a outras técnicas instrumentais como, por exemplo, à cromatografia líquida para detecção das espécies que vão sendo eluídas [82]. A sensibilidade da *SWV* é cerca de duas a três vezes superior à da *DPV* [84].

1.3 - Análise Voltamétrica Com Pré-Concentração

O arsénio é um dos elementos considerados mais perigosos para o Homem ao par de outros como Pb, Hg, Cd, As, Ta e Se, dada a elevada toxicidade e não biodegradabilidade. A potencial toxicidade destes elementos é controlada em grande parte pelas sua formas físico-

químicas, sendo, assim, importante a determinação individual destas formas para que se conheça e compreenda o papel que estes elementos vestigiários desempenham nas águas naturais e na saúde humana. A sua análise quantitativa torna-se, no entanto, difícil dado surgirem nas águas naturais em concentrações muito próximas dos limites de detecção de várias técnicas como a absorção atómica, a emissão óptica com plasma e a fluorescência de raios-X. Vários factores como o limite de detecção, o custo do equipamento, o tempo de análise, a selectividade e a preparação da amostra, têm de ser tidos em conta para concluir da adequabilidade de uma dada técnica para a análise de vestigiários. A análise voltamétrica com uma fase de pré-concentração surge, assim, como uma excelente alternativa em termos de técnicas instrumentais na determinação de catiões metálicos vestigiários em estudos de cariz ambiental ou de controlo de águas naturais e de consumo - aliada a uma característica extremamente vantajosa para este tipo de estudos, que é poder discriminar directamente o estado de oxidação em que muitas dessas espécies se encontram. A fase de pré-concentração permite, assim, aumentar o limite de detecção ao mesmo tempo que elimina grandemente o efeito da matriz (inclusive, após a fase de pré-concentração é possível mudar a solução da célula por outra que se ache mais conveniente para proceder à redissolução da espécie em análise).

A aplicação do passo de pré-concentração às técnicas de *DPV* e *SWV* descritas na Tabela II. 1 permite atingir limites de detecção da ordem dos 10^{-9} a 10^{-11} mol/L [82, 83, 84], podendo este passo apresentar mecanismos diferentes para as várias técnicas voltamétricas [85, 86].

Para a Voltametria de Redissolução Anódica, ASV, que é a técnica voltamétrica mais utilizada até ao momento, procede-se a uma electrodeposição reversível dos catiões metálicos sobre um eléctrodo de carbono vítreo, de ouro ou de mercúrio, aplicando um potencial catódico suficientemente elevado para reduzir as espécies em estudo. De seguida é aplicado um varrimento anódico de potencial de modo a redissolver e remover para a solução o metal previamente concentrado no eléctrodo. No caso dos eléctrodos de Hg, a deposição envolve a formação de amálgamas com o metal depositado que difundem para o interior da gota; na fase de redissolução o metal tem de difundir até à superfície do eléctrodo para ser reoxidado. A reacção que traduz de um modo geral este processo pode ser descrita por:

$$M^{n+}_{(aq)} + Hg + ne \underset{\text{redissolução}}{\overset{\text{deposição}}{\rightleftharpoons}} M(Hg)$$

Para a Voltametria de Redissolução Catódica, CSV, os processos ocorrem de uma forma inversa à da ASV, sendo um processo muito utilizado na determinação de compostos

orgânicos e inorgânicos que formam sais insolúveis com o material do eléctrodo. É aplicado um potencial anódico capaz de oxidar os aniões metálicos em estudo e, posteriormente, é aplicado um varrimento catódico de potencial de modo a redissolver o sal metálico depositado no eléctrodo. Um caso particular importante é o da determinação de halogenetos usando o eléctrodo de mercúrio. Neste caso, é o próprio eléctrodo que é oxidado na fase de deposição e o sal formado é o halogeneto de dimercúrio (II). A reacção que traduz este processo pode ser descrita por:

$$2Hg + 2X^- \underset{\text{redissolução}}{\overset{\text{deposição}}{\rightleftharpoons}} Hg_2X_2 + ne$$

Para a Voltametria com Adsorção há acumulação da espécie à superfície do eléctrodo por Adsorção e não por meio de um processo electroquímico. Após esta fase de acumulação, a espécie é removida por meio de aplicação de um potencial catódico ou anódico. Este método tem sido utilizado na determinação quer de compostos orgânicos quer de catiões metálicos sob a forma de complexos catião metálico - ligando orgânico. A reacção que traduz este processo pode ser descrita por:

espécie em solução $\overset{\text{deposição}}{\rightleftharpoons}$ espécie adsorvida (Hg)

espécie adsorvida (Hg) $\xrightarrow{\text{remoção}}$ espécie em solução $\begin{cases} \text{Redução (Ads-CSV)} \\ \text{Oxidação (Ads-ASV)} \end{cases}$

Na fase de pré-concentração dá-se a deposição de uma fracção do analito e não da sua totalidade, pelo que os parâmetros *tempo de deposição* e *velocidade e tempo de agitação* terão de se manter constantes para os padrões de calibração e amostras, uma vez que a variação no valor destes parâmetros fará variar a quantidade de analito que chega à superfície do eléctrodo e que é acumulada.

2 - INSTRUMENTAÇÃO E REAGENTES

2.1 - Instrumentação

As determinações voltamétricas foram efectuadas utilizando um sistema AUTOLAB, modelo PGSTAT10, da ECO CHEMIE, com uma interface para eléctrodo de mercúrio IME 663 (Figura II. 1 **A**) ligada ao sistema de eléctrodos da METROHM modelo Stand VA 663. O *software* utilizado para controlo do sistema e aquisição de dados consiste no GPES, ECO CHIMIE, instalado num PC TSUNAMI com processador Pentium.



Figura II. 1 – **(A)** Sistema AUTOLAB, modelo PGSTAT10, da ECO CHEMIE, com uma interface para eléctrodo de mercúrio IME 663 ligada ao **(B)** sistema de eléctrodos da METROHM modelo Stand VA 663, utilizando uma **(C)** célula voltamétrica de vidro, modelo 6.1418.150 da METROHM, de parede dupla termostatizável.

O sistema de eléctrodos (Figura II. 1 **B**), METROHM, é constituído por um eléctrodo de trabalho de mercúrio modelo 6.1246.020 Multi-Mode Electrode (MME), por um eléctrodo auxiliar de carbono vítreo modelo 6.1241.020 + 6.1247.000, por um eléctrodo de referência de Ag/AgCl/ KCl 3M de dupla junção modelo 6.0728.000 + 6.1245.000 e por um agitador de PTFE modelo 6.1204.080 PTFE.

A célula voltamétrica utilizada (Figura II. 1 **C**) é de vidro, modelo 6.1418.150 da METROHM, de parede dupla termostatizável. Uma unidade de controlo Variomag, modelo *E* da JULABO, foi utilizada para a regulação da temperatura e a circulação da água do banho entre a parede dupla da célula voltamétrica.

O medidor de potencial para o ajuste do pH das soluções, é o modelo 654 pH-meter, utilizando o eléctrodo de vidro combinado de pH 6.0202.000, ambos METROHM.

2.2 - Reagentes

A água utilizada na preparação das soluções foi desionizada através de um sistema MILLIPORE, modelo Elix 10, apresentando uma condutividade menor ou igual a 0,7 μScm^{-1} a 21,0°C.

O árgon utilizado para a pressurização do sistema voltamétrico e para a desoxigenação da solução na célula é do tipo ALPHAGAZ Ar1, com grau de pureza 99,999%, fornecido pela empresa AR LÍQUIDO.

Todos os reagentes utilizados foram usados sem qualquer tratamento prévio para purificação.

- Ácido bromídrico, HBr 48%, d=1,49, p.a, RIEDEL-DE HAËN
- Ácido clorídrico, HCl 30%, d=1,16, p.a.-plus, RIEDEL-DE HAËN ou MERCK
- Ácido nítrico, HNO_3 65%, d=1,40, p.a.-plus, RIEDEL-DE HAËN,

- Ácido ortofosfórico, H_3PO_4 85%, d=1,71, p.a., RIEDEL-DE HAËN
- Ácido oxálico, $C_2H_2O_4.2H_2O$, p.a., MERCK
- Ácido perclórico, $HClO_4$ 70%, d=1,67, p.a., RIEDEL-DE HAËN
- Ácido sulfúrico, H_2SO_4 95-97%, d=1,84, p.a., RIEDEL-DE HAËN
- As(V), solução padrão 1000 ppm em HNO_3 0,5 mol/L, MERCK
- Cloreto de Cu(II), $CuCl_2.2H_2O$, p.a., MERCK
- Cloreto de hidrazínio, $N_2H_4.2HCl$, p.a., MERCK
- Cloreto de hidroxilamónio, $NH_2OH.HCl$, p.a., MERCK
- Dissulfito de potássio, $K_2S_2O_5$, p.a., MERCK
- Hidróxido de sódio, NaOH em pastilhas, p.a., RIEDEL-DE HAËN
- Iodeto de potássio, KI, p.a., RIEDEL-DE HAËN
- Iodo, ampola de 0,05 mol I_2, Fixanal, RIEDEL-DE HAËN
- L(+)-Ácido ascórbico, $C_6H_8O_6$, p.a., MERCK
- Óxido de arsénio(III), As_2O_3 , p.a., MERCK
- Sulfito de sódio, Na_2SO_3, p.a., MERCK
- Tetrahidreto de boro e sódio, $NaBH_4$, p.a., MERCK
- Tiossulfato de sódio, $Na_2S_2O_3$, ampola 0,1 mol, RIEDEL-DE HAËN

2.3 - Material Utilizado

Os balões e pipetas volumétricas de vidro DURAN são de classe AH da SCHOTT.

Para adição de pequenos volumes utilizaram-se pipetas automáticas de volume fixo (10, 50, 100, 200 µL) da Labpipette ou Socorex ou de volume regulável (1000 µL) da Gilson.

Todo o material de vidro utilizado e respectivas rolhas foi descontaminado de acordo com o seguinte procedimento:

a) enxaguar bem com água corrente
b) encher todo o material com detergente EXTRAN MA03 (isento de fosfato, da MERCK) a 5%, quente (≈ 50° C), e deixar em contacto durante cerca de 1h e voltar a enxaguar abundantemente com água corrente
c) encher todo o material com HNO_3 a 10%, quente (≈ 50° C) e deixar em contacto durante 1 dia
d) passar mais três vezes, ou as que forem necessárias, por H_2O desionizada até que a condutividade da H_2O resultante da lavagem seja igual à da H_2O desionizada inicial
e) secar na estufa a 60°

2.4 - Preparação de Soluções

2.4.1 - Solução padrão stock 1000 ppm As(III)

a) Para um goblé de vidro de 25 mL, pesa-se 0,1320g de As_2O_3, previamente seco na estufa a 105° C durante 1 hora.
b) Adiciona-se 1,0 mL de solução de NaOH a 20% (m/v) (cerca de 5 mol/L) e dissolve-se com a ajuda de uma vareta de vidro.
c) Adiciona-se um pouco de H_2O desionizada e 2,0 mL de HCl concentrado p.a.-plus.
d) Transfere-se quantitativamente para balão volumétrico de 100,00± ,10mL e ajusta-se o volume com H_2O desionizada. Esta solução é preparada mensalmente.

2.4.2 - Solução padrão mãe 10 ppm As(III)

Para um balão volumétrico de 100,00±0,10 mL, pipeta-se 10,00±0,02 mL da solução *stock* 1000 ppm As(III) e 0,50 mL de HCl concentrado p.a.-plus e ajusta-se o volume com H_2O desionizada. Esta solução é preparada semanalmente.

2.4.3 - Solução padrão de trabalho: 100 ppb e 500 ppb de As(III)

Para um balão volumétrico de 100,00±0,10 mL, pipeta-se 1,00±0,007 mL ou 5,00±0,015 mL da solução mãe 10 ppm As(III), conforme se queira preparar um solução 100 ppb ou 500 ppb em As(III), e 0,50 mL de HCl concentrado p.a.-plus, ajustando-se o volume com H_2O desionizada. Esta solução é preparada diariamente.

2.4.4 - Solução padrão stock 1000 ppm As(V)

Solução padrão 1000 ppm As(V), em meio HNO_3 0,5*M* da MERCK.

2.4.5 - Solução padrão mãe 10 ppm As(V)

Para um balão volumétrico de 100,00±0,10 mL, pipeta-se 10,00±0,02 mL da solução *stock* 1000 ppm As(V) e 0,50 mL de HCl concentrado p.a.-plus e ajusta-se o volume com H_2O desionizada. Esta solução é preparada semanalmente.

2.4.6 - Solução padrão de trabalho: 100 ppb ou 500 ppb de As(V)

Para um balão volumétrico de 100,00±0,10 mL, pipeta-se 1,00±0,007 mL ou 5,00±0,015 mL da solução mãe 10 ppm As(V), conforme se queira preparar um solução 100 ppb ou 500 ppb em As(V), e 0,50 mL de HCl concentrado p.a.-plus, ajustando-se o volume com H_2O desionizada. Esta solução é preparada diariamente.

2.4.7 - Solução de Cu(II) 2500 ppm

Para um goblé de vidro de 250 mL, pesa-se 1,680g de $CuCl_2.2H_2O$. Adiciona-se H_2O desionizada até cerca de 100 mL e 1,25 mL de HCl concentrado p.a.-plus, dissolvendo-se com a ajuda de uma vareta de vidro.

Transfere-se quantitativamente para balão volumétrico de 250,0 ± 0,15 mL e ajusta-se o volume com H_2O desionizada.

2.4.8 - Solução de Cu(II) 12 500 ppm

Para um goblé de vidro de 250 mL, pesa-se 8,383g de $CuCl_2.2H_2O$. Adiciona-se H_2O desionizada até cerca de 100 mL e 1,25 mL de HCl concentrado p.a.-plus, dissolvendo-se com a ajuda de uma vareta de vidro.

Transfere-se quantitativamente para balão volumétrico de 250,0 ± 0,15 mL e ajusta-se o volume com H_2O desionizada.

2.4.9 - Solução de $S_2O_3^{2-}$ 0,40 mol/L

Utilizando uma ampola de 0,10 mol de $Na_2S_2O_3$, transfere-se quantitativamente o seu conteúdo para um balão volumétrico de 250,0 ± 0,15 mL, e ajusta-se o volume com H_2O desionizada. Esta solução é preparada mensalmente.

3 - DETERMINAÇÃO DE As(III)

3.1 - Optimização das Condições Químicas

Em vários artigos consultados, tais como os boletins de aplicação da METROHM [54] e da PAR [53, 87], eram indicadas como melhores condições de meio para o doseamento polarográfico de As(III), por Polarografia Diferencial de Impulsos (DPP), uma solução de HCl

cerca de 1mol/L, ou seja, de pH aproximadamente 0. Começou-se, assim, por estudar este meio, que além do mais, era um meio simples, não necessitando de adição de electrólito suporte nem de reagentes orgânicos, eliminando riscos de contaminação introduzidos por estes últimos. Para este meio foram testadas as técnicas de DPP e SWV.

Posteriormente, e tal como se viu referenciado em vários outros artigos em que utilizam diferentes métodos voltamétricos para a análise do As(III), nomeadamente, Li e Smart [60] por Voltametria de Onda Quadrada (SWV), Sadana [48] por DPP e Kotoucek [46] por Voltametria de Redissolução Catódica- Polarografia Diferencial de Impulsos de Varrimento Rápido (*CSV-FSDPP, Fast Scan Differential Pulse Polarography*), iniciaram-se estudos sobre o meio electrolítico HCl 1mol/L mas em que está presente o catião Cu^{2+}, tendo-se utilizado a técnica SWV com o eléctrodo de mercúrio de gota suspensa, HMDE.

Os primeiros estudos efectuados sobre a composição química do meio foram relativos à concentração de Cu^{2+}. Ensaiaram-se depois outros parâmetros como a concentração de HCl ou pH do meio e diferentes tipos de ácidos, como HNO_3, H_2SO_4, $HClO_4$, H_3PO_4. A influência do anião Cl^- sobre o pico de As(III) foi também estudada.

Tendo sempre em vista a maximização da sensibilidade do método, foram estudados todos os parâmetros instrumentais possíveis, nomeadamente, t_{desar}, E_d, t_{ac}, t_{eq}, f, A, E_s, velocidade de agitação, tamanho da gota de Hg e temperatura da célula.

3.1.1 - Estudo do meio HCl 1 mol/L

Para o estudo do meio HCl 1 mol/L na determinação de As(III) utilizou-se a técnica de Polarografia Diferencial de Impulsos, DPP, com o eléctrodo de mercúrio gotejante, DME, e a Voltametria de Onda Quadrada, SWV, com o eléctrodo de mercúrio de gota suspensa, HMDE.

Sobre cada ensaio foram efectuadas duas a três leituras consecutivas de modo a se verificar que não havia variação na intensidade do pico, I_p. Se após a segunda leitura consecutiva (com 5s de desarejamento após a 1ª leitura) se observasse alteração na I_p, desarejava-se a solução durante mais 1 ou 2 min e voltava-se a ler. Este processo era repetido até que as I_p das leituras fossem concordantes. Verificou-se, no entanto, que o desarejamento inicial de 10 min era suficiente, sendo, geralmente, a segunda leitura concordante com a primeira. Adoptou-se como valor de leitura o valor médio das duas leituras com I_p concordantes.

Procedimento para a técnica DPP

a) Para um balão volumétrico de 25,00±0,04 mL transferiu-se um pouco de H_2O desionizada e adicionou-se 2,6 mL de HCl concentrado, finalizando-se o ajuste do volume com H_2O.
b) Transferiu-se o conteúdo do balão para a célula voltamétrica e registou-se o polarograma DPP, tendo-se utilizado um tempo de desarejamento de 10min, um tempo de modulação de 0,02s, um tempo de gota de 1s, um potencial de impulso de 2 mV (E_s/t_g = 2mV/s, velocidade de varrimento), uma amplitude de modulação de 200 mV e uma zona de varrimento entre –0,15 e –0,85 V.
c) Sobre a solução anterior fizeram-se adições sucessivas de solução padrão de As(III) 10ppm, obtendo-se soluções em As(III) de 10; 20; 30; 40; 50; 60; 70; 80; 90;100 e 700 ppb, com um desarejamento de 1min entre cada adição e registo dos sucessivos voltamogramas.

Procedimento para a técnica SWV

a) Para um balão volumétrico de 25,00±0,04 mL transferiu-se um pouco de H_2O desionizada e adicionou-se 2,6 mL de HCl concentrado, ajustando-se o volume com H_2O.
b) Transferiu-se o conteúdo do balão para a célula voltamétrica e registou-se o voltamograma SWV, tendo-se utilizado um tempo de desarejamento de 10 min, um potencial de deposição de –0,45V, um tempo de acumulação de 30s, um tempo de equilíbrio de 5s, uma frequência de 100Hz, um potencial de impulso de 2mV, uma amplitude de modulação de 35mV e uma zona de varrimento entre –0,45 a –1.0 V.
c) Sobre a solução anterior fizeram-se adições sucessivas de solução padrão de As(III) 10ppm, obtendo-se soluções em As(III) de 10; 20; 30; 40; 50; 60; 70; 80; 90 e 100 ppb. Entre cada adição foi efectuado um desarejamento de 2min seguido do registo do respectivo voltamograma.

Resultados e discussão

Por DPP conseguiu-se obter polarogramas idênticos (Figura II. 2 **A**) aos apresentados nos boletins de aplicação da METROHM e da PAR [53, 54, 87]. O primeiro pico, o que surge a valores de potencial menos negativos, corresponde à redução do As(III) a As(0), sendo o pico mais sensível e o utilizado como pico analítico. O segundo pico é considerado como um máximo e acaba por desaparecer para valores de As(III) inferiores a cerca de 300ppb; o terceiro pico corresponde à redução do As(0) a As(-3), sob a forma de arsina AsH_3.

Considerando o primeiro pico como o pico analítico, verifica-se que a intensidade de corrente é muito baixa para concentrações de As(III) inferiores a 100 ppb (Figura II. 2 **B**), sendo mesmo impossível obter picos mensuráveis abaixo dos 20 ppb.

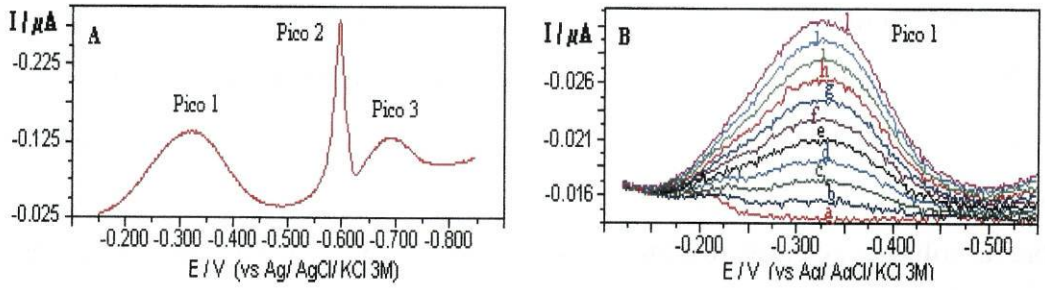


Figura II. 2 - **A)** Estudo do meio HCl 1 mol/L na determinação de As(III) usando a técnica polarográfica DPP sobre uma solução 0,7 ppm de As(III). E_s = 2mV; A_{mod} = 0,20V; E_i = -0,15V; E_f = -0,85V; $V_{varrimento}$ = 2mV/s. **B)** Adição sucessiva de As(III) ao meio HCl 1 mol/L. As(III) em solução (ppb): **a**) 0 (branco); **b**) 10; **c**) 20; **d**) 30; **e**) 40; **f**) 50; **g**) 60; **h**) 70; **i**) 80; **j**) 90; **l**) 100. E_s = 2mV; A_{mod} = 0,20V; E_i = -0,12V; E_f = -0,55V; $V_{varrimento}$ = 2mV/s.

Tendo em conta o tipo de amostra a estudar neste trabalho, águas naturais, e sabendo-se à partida que muitas destas amostras não apresentam concentrações totais de arsénio superiores a 10 ppb, esta técnica mostrou-se, assim, inadequada para o objectivo deste estudo – pretende-se que o limite de detecção do método seja inferior a, pelo menos, 5 ppb. Acresce ainda o facto desta técnica ser mais morosa e consumir maior quantidade de Hg quando comparada com outras técnicas voltamétricas, pelo que se passou ao estudo da técnica de voltametria de onda quadrada, SWV, aplicada ao HMDE.

A técnica de aplicação de impulsos de onda quadrada, SWV, no doseamento de As(III), começou por ser testada exactamente no mesmo meio electrolítico referenciado para os ensaios por DPP (Figura II. 3).

Os ensaios não foram muito promissores dado ter-se obtido picos cuja forma tornava difícil a sua aplicação para fins analíticos. À medida que a concentração de As(III) em solução aumentava, a linha de base à direita do pico, na zona de potencial mais negativo e da libertação de H_2, também aumentava. Além disso, o pico apresentou uma sensibilidade muito baixa, não variando significativamente a I_p com um acréscimo de, por exemplo, 20 ppb na concentração de As(III) em solução.

Concluiu-se, assim, que as técnicas DPP e SWV em meio somente HCl 1mol/L não eram adequadas para se proceder à especiação do arsénio, dado apresentarem sensibilidades muito baixas, decidindo-se avançar para o estudo de outro meio electrolítico.

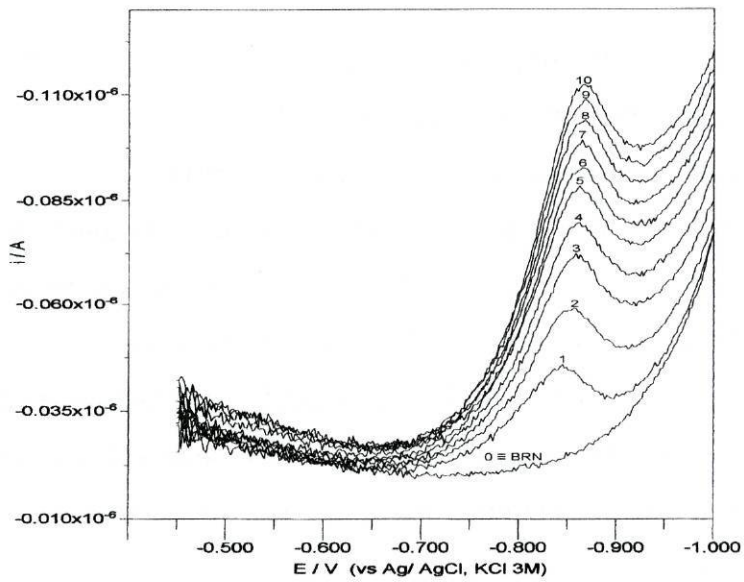


Figura II. 3 – Estudo do meio HCl 1 mol/L na determinação de As(III) usando a técnica voltamétrica SWV em HMDE. Adição sucessiva de As(III) ao meio HCl 1 mol/L. As(III) em solução (ppb): 0) 0=branco; **1**) 10; **2**) 20; **3**) 30; **4**) 40; **5**) 50; **6**) 60; **7**) 70; **8**) 80; **9**) 90; **10**) 100.

3.1.2 - Estudo do meio HCl 1 mol/L com Cu^{2+}

Procedimento experimental

Para o estudo do meio HCl 1 mol/L com Cu^{2+} utilizou-se somente a técnica de SWV com o eléctrodo HMDE.

a) Para um balão volumétrico de 25,00±0,04 mL transferiu-se um pouco de H_2O desionizada e adicionou-se 2,6 mL de HCl concentrado, ajustando-se o volume com H_2O.

b) Transferiu-se o conteúdo do balão para a célula voltamétrica e registou-se o voltamograma SWV, tendo-se utilizado um tempo de desarejamento de 10 min, um potencial de deposição de –0,45 V, um tempo de acumulação de 30s, um tempo de equilíbrio de 5s, uma frequência de 100Hz, um potencial de impulso de 2 mV, uma amplitude de modulação de 35 mV, e uma zona de varrimento entre –0,50 e –1.0 V – voltamograma do *branco*.

c) Adicionou-se à célula 25 µL de solução padrão 10 ppm de As(III) de modo a obter uma solução a 10 ppb em As(III), desarejou-se 2 min e registou-se o voltamograma – voltamograma do As(III) sem a presença de Cu^{2+}.

d) Sobre a solução anterior fizeram-se adições sucessivas de solução de Cu^{2+} 2500 ppm de modo a obter-se concentrações crescentes de Cu(II) em solução, variando de 3 a 80 ppm. Entre cada adição foi efectuado um desarejamento de 2 min seguido do registo do respectivo voltamograma.

Resultados e discussão

O meio electrolítico que se passou a estudar foi o de HCl 1 mol/L mas na presença do catião Cu(II), dado ser dito em vários artigos [46, 48, 60] que na presença deste catião é possível atingir limites de detecção mais baixos para o As(III).

O primeiro passo deste estudo foi a comparação de voltamogramas da solução branco (meio HCl 1mol/L) e da solução branco contendo uma concentração apreciável de Cu^{2+}, neste caso, 60 ppm. O objectivo era verificar se o Cu(II) em meio HCl 1 mol/L não originaria um pico interferente. Na Figura II. 4 estão representados três voltamogramas sobrepostos da solução branco (voltamograma ***a***, meio HCl 1mol/L), da solução branco contendo 60 ppm de Cu(II) (voltamograma ***b***) e desta última com 1 ppb de As(III) (voltamograma *c*).

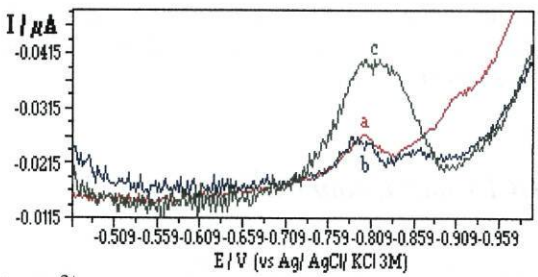


Figura II. 4 – Estudo do efeito do Cu^{2+} sobre o pico de As(III). Comparação de voltamogramas: **a**) do branco (solução HCl 1mol/L); **b**) solução **a** + 60ppm de Cu(II); **c**) solução **b** + 1 ppb de As(III) em solução.

Como se pode observar, o efeito do Cu^{2+} em meio HCl 1 mol/L quando não está presente As(III) em solução é nulo, ou seja, o cobre não dá origem a qualquer pico na zona do E_p do As(III), sendo o voltamograma do branco praticamente coincidente com o da solução branco adicionada de Cu(II) (a subida da linha de base à direita do pico do branco resulta apenas de um desarejamento insuficiente).

Conclui-se assim que o pico observado para a solução de 1 ppb de As(III) terá a ver com a formação de um composto intermetálico Cu_xAs_y.

Relativamente ao estudo efectuado sobre o efeito da concentração de Cu(II) sobre o pico do As(III) pode-se observar na Figura II. 5 os vários voltamogramas sobrepostos, obtidos por adição sucessiva da solução de Cu^{2+} 2500 ppm à solução 10 ppb de As(III) em meio HCl 1 mol/L.

Para uma concentração de Cu^{2+} em solução de 3 ppm não há diferença notória entre o voltamograma desta solução, 10 ppb As(III) / HCl 1 mol/L / 3 ppm Cu^{2+}, e o relativo à solução 10 ppb de As(III) / HCl 1 mol/L sem a presença de Cu^{2+}.

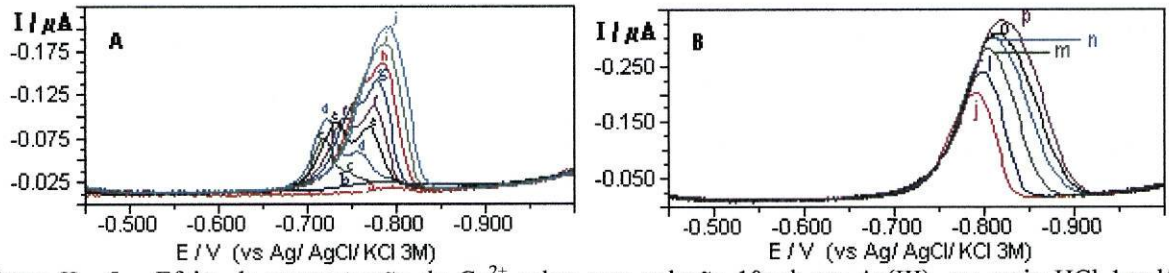


Figura II. 5 – Efeito da concentração do Cu^{2+} sobre uma solução 10ppb em As(III), em meio HCl 1mol/L. Concentração de Cu^{2+} em solução (ppm): **a)** 0; **b)** 3; **c)** 7; **d)** 10; **e)** 13; **f)** 16; **g)** 20; **h)** 23; **i)** 26; **j)** 30; **l)** 33; **m)** 40; **n)** 46; **o)** 50; **p)** 53.

Para concentrações da ordem dos 7 ppm surge já um pico visível a um potencial de cerca de -0,71 V. O aumento gradual da concentração do catião cobre faz aumentar a altura deste pico e, ao mesmo tempo, origina um outro pico numa zona mais negativa de potencial, a cerca de -0,76 V.

A intensidade relativa destes picos vai-se invertendo à medida que a concentração de Cu^{2+} aumenta, ou seja, o primeiro pico inicialmente mais intenso vai diminuindo de intensidade à medida que a concentração de Cu^{2+} aumenta, passando o segundo pico a ser predominante para valores de Cu^{2+} da ordem dos 20 ppm, acabando o primeiro por desaparecer totalmente para concentrações de Cu^{2+} superiores a 25 ppm.

Ambos os potenciais de pico se deslocam para valores mais negativos com o aumento da concentração de Cu^{2+} : o primeiro de -0,71 V a -0,75 V, acabando por desaparecer; o segundo de -0,76 V a -0,82 V.

Na literatura não se encontrou explicação para o aparecimento dos dois picos e subsequente desaparecimento do primeiro com o aumento progressivo da concentração de Cu^{2+}. É provável que haja formação de dois compostos intermetálicos As-Cu em diferentes razões estequiométricas, dependendo da concentração de Cu^{2+} no meio ou que coexistam dois compostos intermetálicos em que o número de oxidação do catião cobre seja +1 e +2. O composto Cu_3As_2 tem sido considerado como o arsenieto de cobre formado na amálgama, mas análises de raios-X revelaram a presença de Cu_3As [46]. Provavelmente para concentrações mais baixas de cobre em solução formam-se ambos os compostos e para concentrações elevadas predomine um deles.

Na figura anterior pode-se verificar que o pico de maior intensidade é o correspondente a cerca de 50 ppm de Cu^{2+}, mas torna-se necessário prosseguir o estudo para concentrações superiores a esta de modo a determinar a partir de que valor de concentração de Cu^{2+} é que a sensibilidade começa a diminuir, ou seja, a intensidade do pico começa a baixar. Efectuaram-se, assim, mais alguns testes usando uma solução de 5 ppb de As(III), em meio HCl a pH 0, e

concentrações de cobre (II) de 30; 50; 65 e 80 ppm. Na Figura II. 6 estão representados os respectivos voltamogramas e na Tabela II. 2 estão resumidos os correspondentes valores dos potenciais de pico, E_p, e das intensidades de pico, I_p.

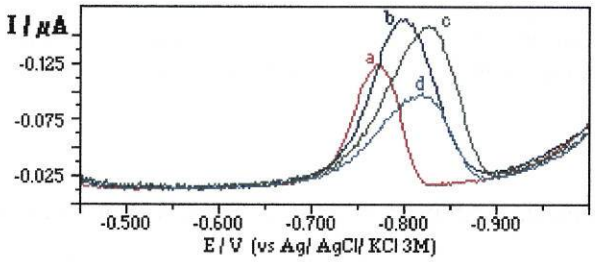


Figura II. 6 - Voltamogramas SWV com *stripping* para uma solução 5 ppb em As(III), em meio HCl 1mol/L, para concentrações crescentes em Cu^{2+} (ppm): **a**) 30; **b**) 50; **c**) 65; **d**) 80.

Tabela II. 2- Parâmetros de pico para 5 ppb As(III) em meio HCl 1 mol/L e valores crescentes de Cu^{2+}.

Voltamograma	ppm Cu^{2+}	E_p / V	$-I_p$ / µA
a	30	-0,771	0,1067
b	50	-0,797	0,1390
c	65	-0,827	0,1330
d	80	-0,821	0,0774

É possível observar que o potencial de pico se desloca para valores mais negativos com o aumento da concentração de Cu^{2+}, atingindo um valor máximo negativo de –0,83 V para cerca de 65 ppm, mantendo-se sensivelmente no mesmo valor até aos 80 ppm de Cu(II). Verifica-se ainda que, para estas condições operacionais, o valor da concentração de Cu^{2+} para o qual a I_p é máxima é da ordem dos 50 ppm, devendo no entanto não se esquecer que todos os parâmetros instrumentais passíveis de serem optimizados (impulso de onda quadrada, tempo de acumulação, potencial de deposição, etc.) ainda não o foram, dado se ter partido de valores retirados da literatura, pelo que após essa optimização se voltará a efectuar um último ajuste sobre a melhor concentração de Cu(II) a utilizar no meio electrolítico para o doseamento da espécie As(III).

Deste estudo é possível, também, ficar com a noção da sensibilidade relativa desta técnica, SWV, quando aplicada em meios electrolíticos diferentes: observe-se a Figura II. 7 para verificar o aumento extraordinário de sensibilidade do pico de 10 ppb de As(III) quando se passa do meio HCl 1 mol/L (voltamograma ***a***) para o meio HCl 1 mol/L com 50 ppm Cu^{2+} (voltamograma ***b***).

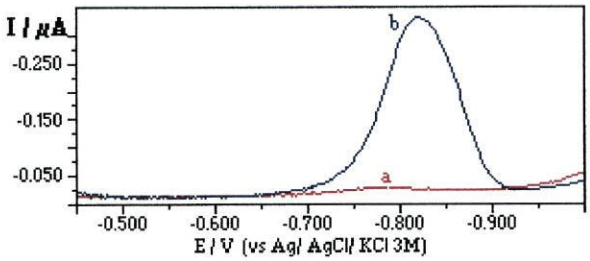


Figura II. 7 - Comparação da sensibilidade da técnica SWV quando aplicada a uma solução 10 ppb de As(III) no meio **a**) HCl 1mol/L e **b**) HCl 1mol/L com 50 ppm de Cu^{2+}.

Sem qualquer sombra de dúvida, pode-se afirmar que a presença de Cu^{2+} em solução aumenta acentuadamente a sensibilidade do método, pois o arsénio por si só tem uma baixa afinidade para a gota de Hg [46, 60] , devido ao seu carácter metalóide, não lhe conferindo grande capacidade para acumular à superfície da gota (como o demonstra o voltamograma ***a*** da figura acima e todos os ensaios preliminares em meio HCl 1mol/L já descritos). Pelo contrário, o cobre acumula facilmente na gota de Hg, devido ao seu carácter metálico, assim como é capaz de formar compostos intermetálicos com vários elementos, um dos quais o arsénio. É a formação de um composto intermetálico do tipo Cu_xAs_y capaz de formar, por sua vez, uma liga metálica com o Hg que vai promover a acumulação do arsénio quando aplicado um potencial de cerca de -0,45 V (como o demonstra o voltamograma ***b*** da figura acima).

3.1.3 - Estudo do pH do meio HCl com Cu^{2+}

Procedimento experimental

A técnica utilizada foi a SWV com o eléctrodo HMDE sobre uma solução 8 ppb de As(III) em meio 50 ppm de Cu^{2+} e HCl a vários valores de pH.

a) Para um goblé de 50 mL transferiu-se cerca de 15 mL de H_2O desionizada e adicionou-se 2,00±0,01 mL de solução 100 ppb As(III), 2,6 mL de HCl concentrado e 0,50 mL de solução 2500 ppm de Cu^{2+}.
b) No aparelho medidor de pH, previamente calibrado, ajustou-se o pH da solução ao valor pretendido com NaOH 20% ou 1%. Os valores de pH testados variaram de 0 a 13.
c) Transferiu-se a solução para balão de 25,00±0,04 mL e ajustou-se o volume com H_2O desionizada.
d) Transferiu-se o conteúdo do balão para a célula voltamétrica e registou-se o voltamograma desta solução, utilizando um tempo de desarejamento de 10 min, um E_d de –0,40 V, um t_{ac} de 40s, um t_{eq} de 5s, uma *f* de 500 Hz, um E_s de 2 mV, uma *A* de 35 mV, e uma zona de varrimento entre –0,50 e –1.0 V.

Resultados e discussão

Os valores de pH estudados foram de 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 12 e 13, tendo usado uma solução de 8 ppb de As(III) e uma concentração de Cu^{2+} de 50 ppm.

Durante o ajuste do pH verificou-se que a pH 6 começou a ocorrer a precipitação de $Cu(OH)_2$, precipitado azul, mais acentuada para os valores entre 7 e 12. A pH 13, o precipitado deixou de existir para dar lugar a uma solução de cor acentuadamente azul devido à formação dos hidroxocomplexos solúveis de $[Cu(OH)_4]^{2-}$.

Evidentemente que para os valores de pH entre 6 e 12 os voltamogramas não apresentaram qualquer pico de As(III), dado que a espécie responsável pelo aumento de sensibilidade do pico, ou seja, o Cu(II), não se encontra presente em solução.

Para os valores de pH entre 1 e 5 consegue-se distinguir o pico só que a sua intensidade é muito baixa quando comparada com o pico obtido a pH 0, ou seja, para HCl 1 mol/L, tal como se pode observar na Figura II. 8.

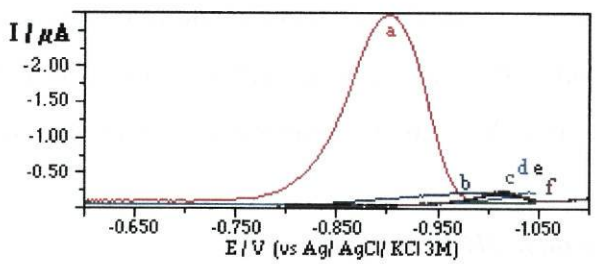


Figura II. 8 - Estudo do pH do meio electrolítico para uma solução 8ppb de As(III), meio HCl e 50 ppm Cu^{2+}. Valores de pH do meio: **a**) 0; **b**) 1; **c**) 2; **d**) 3; **e**) 4; **f**) 5.

Para pH 13 também não surge nenhum pico de As(III), embora o cobre se encontre em solução sob a forma $[Cu(OH)_4]^{2-}$. Isto significa que a função do Cu^{2+} é fundamental mas que o tipo do contranião presente também é importante, levando a pensar que o Cl^- será um anião com um papel decisivo na formação ou estabilização dos compostos intermetálicos à superfície da gota de Hg, ou de compostos intermediários. Mais à frente irá ser efectuado um estudo sobre o efeito da presença do anião cloreto de modo a tentar esclarecer um pouco o seu papel no processo de acumulação à superfície da gota de Hg.

Os estudos de pH permitem pois concluir que uma concentração de HCl 1 mol/L no meio electrolítico, correspondente a um valor de pH da solução de aproximadamente zero, será a concentração que origina a maior intensidade de pico, por conseguinte, conduz a uma maior sensibilidade do método.

3.1.4 - Estudo do tipo de ácido a usar como meio electrolítico

Meio electrolítico HNO_3 a pH 0

a) Para um goblé de 1L adicionou-se cerca de 500 mL de água desionizada e 34 mL de HNO_3 concentrado. Ajustou-se o pH da solução a zero, no medidor de pH, por adição de mais HNO_3 ou de solução de NaOH a 20% ou 1%.

b) Pipetou-se 25 mL da solução anterior para a célula voltamétrica e procedeu-se ao registo do voltamograma.

c) Transferiu-se 0,40 mL de solução 2500 ppm Cu^{2+} para a célula, desarejou-se 2 min e procedeu-se ao registo do voltamograma – *branco*.

d) Adicionou-se à célula 30 µL de solução padrão de As(III), desarejou-se 5 min e procedeu-se ao registo do voltamograma.

e) Voltou-se a adicionar à célula mais 30 µL de solução padrão de As(III), desarejou-se 5 min e procedeu-se a novo registo do voltamograma.

f) Sobre a solução anterior efectuaram-se adições sucessivas de KCl sólido, de massa conhecida, de modo a se obter na célula voltamétrica concentrações crescentes de anião Cl^- até uma concentração máxima da ordem de 2,7 mol/L.

Meio electrolítico H_3PO_4 a pH 0

a) Para um goblé de 1L adicionou-se cerca de 500 mL de água desionizada e 11 mL de H_3PO_4 concentrado. Ajustou-se o pH da solução a zero, no medidor de pH, por adição de mais H_3PO_4 ou de solução de NaOH a 20% ou 1%.

b) Procedeu-se de modo idêntico ao descrito nas alíneas **b)** a **f)** do ponto anterior.

Meio electrolítico $HClO_4$ a pH 0

a) Para um goblé de 1L adicionou-se cerca de 500 mL de água desionizada e 43 mL de $HClO_4$ concentrado. Ajustou-se o pH da solução a zero, no medidor de pH, por adição de mais $HClO_4$ ou de solução de NaOH a 20% ou 1%.

b) Procedeu-se de modo idêntico ao descrito nas alíneas b) a f) do ponto anterior.

Meio electrolítico H_2SO_4 a pH 0

a) Para um goblé de 1L adicionou-se cerca de 500 mL de água desionizada e 14 mL de H_2SO_4 concentrado. Ajustou-se o pH da solução a zero, no medidor de pH, por adição de mais H_2SO_4 ou de solução de NaOH a 20% ou 1%.

b) Procedeu-se de modo idêntico ao descrito nas alíneas b) a f) do ponto anterior.

Resultados e discussão

O ácido mais utilizado no doseamento de As(III) por voltametria é o HCl, sendo sem dúvida o mais referenciado na literatura e tido como o mais adequado. No entanto, decidiu-se verificar se outros tipos de ácidos não poderiam ser também utilizados e se não tornariam o método mais sensível. Testaram-se, assim, os ácidos HNO_3, H_3PO_4, $HClO_4$ e H_2SO_4, até porque se pretendia estudar, paralelamente, o efeito do anião Cl^-.

Os parâmetros instrumentais voltamétricos utilizados em todos estes ensaios foram os mesmos do ponto 3.1.3 -, à excepção da concentração de Cu^{2+} no meio que nestes ensaios foi de 40 ppm Cu^{2+}.

Meio HCl a pH 0 com Cu^{2+}

O meio HCl pH 0/ Cu^{2+} foi já estudado atrás, tendo-se tido aqui como objectivo realizar os mesmos tipos de ensaios e, principalmente, nas mesmas condições instrumentais e químicas que as dos estudos sobre os outros vários meios ácidos acima descritos, de modo a se poderem efectuar correctamente comparações sobre os resultados obtidos. Na Figura II. 9 estão representados os voltamogramas obtidos nos ensaios sobre este meio ácido clorídrico de pH 0 na presença de 40 ppm de Cu^{2+}.

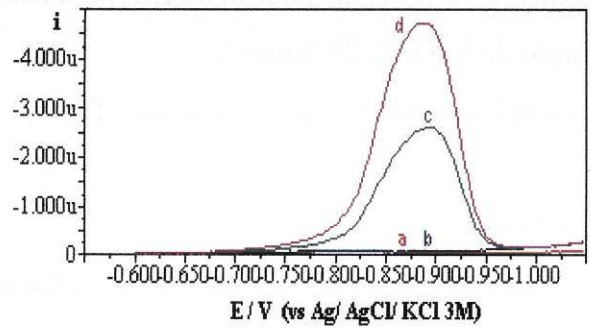


Figura II. 9 - Voltamogramas no meio HCl pH 0: **a**) meio HCl pH 0; **b**) a + 40ppm Cu^{2+}; **c**) b + 12 ppb As(III); **d**) b + 24 ppb As(III).

Como se pode observar na Figura II. 9, os voltamogramas ***a*** e ***b*** são praticamente coincidentes, significando, tal como já era conhecido, que o Cu^{2+} por si só não origina nenhum pico na zona do E_p do As(III). A sensibilidade do pico de As(III) neste meio é boa, como são exemplo disso os voltamogramas *c* e *d*, apresentando também boas linhas de base.

Meio HNO_3 a pH 0 com Cu^{2+}

Na Figura II. 10 estão representados os voltamogramas obtidos nos ensaios sobre o meio ácido nítrico de pH 0 na presença de 40 ppm de Cu^{2+}.

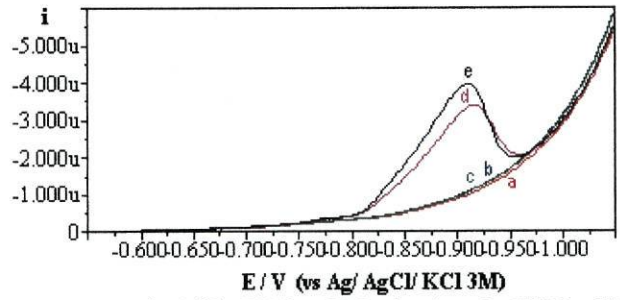


Figura II. 10 - Voltamogramas no meio ácido HNO_3 pH 0. **A**: **a**) meio HNO_3 pH 0; **b**) a + 40 ppm Cu^{2+}; **c**) a + 12ppb As(III); **d**) b + 12 ppb As(III); **e**) b + 24 ppb As(III).

Pode-se observar que os voltamogramas correspondentes ao meio HNO_3 pH 0, HNO_3 pH 0 + 40 ppm Cu^{2+} e HNO_3 pH 0 + 13 ppb As(III) são praticamente coincidentes, só surgindo pico quando está presente o Cu^{2+}, o que significa: a) o Cu^{2+} por si só não dá origem a nenhum pico neste meio (voltamograma ***b***); b) a presença de As(III) não origina nenhum pico (voltamograma *c*) se o Cu^{2+} não estiver presente em solução (voltamograma ***d***). Estes resultados são idênticos aos observados no meio HCl 1 mol/L.

No que diz respeito à sensibilidade e à forma do pico, verifica-se que o meio nítrico é muito menos adequado, em termos analíticos, do que o clorídrico. Note-se a subida acentuada da linha de base à direita do pico e a baixa sensibilidade deste quando se passa de uma solução de 13 ppb para uma solução de 26 ppb em As(III) (comparar os voltamogramas ***d*** e ***e***). Estes dois factos são suficientes para se rejeitar o meio ácido nítrico em favor do meio ácido clorídrico.

Meio H_3PO_4 a pH 0 com Cu^{2+}

Na Figura II. 11 estão representados os voltamogramas obtidos nos ensaios sobre o meio ácido fosfórico de pH 0 na presença de 40 ppm de Cu^{2+}. Tal como se pode observar, o ácido fosfórico apresenta alguma contaminação em As(III). Para o meio electrolítico preparado com este ácido verifica-se um levantamento acentuado da linha de base à direita do pico, ou seja, na zona de potencial mais negativo. Quanto à sensibilidade do pico de As(III) neste meio, conclui-se a partir dos voltamogramas *c* e ***d***, correspondentes respectivamente a uma solução de 12 e 24 ppb de As(III), que é muitíssimo baixa.

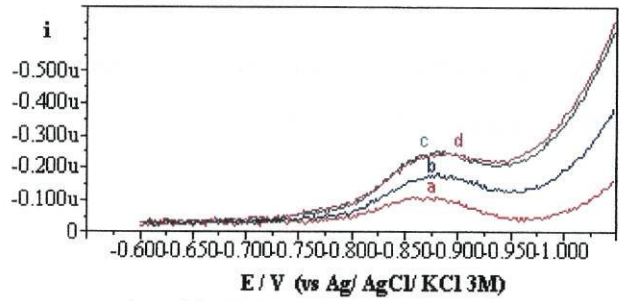


Figura II. 11 - Voltamogramas no meio ácido H_3PO_4 pH 0: **a**) meio H_3PO_4 pH 0; **b**) a + 40 ppm Cu^{2+}; **c**) b + 12ppb As(III); **d**) b + 24 ppb As(III).

Pelas razões aqui apresentadas se pode concluir que o meio H_3PO_4 pH 0 / 40 ppm Cu^{2+} não é adequado para a determinação de As(III).

Meio $HClO_4$ a pH 0 com Cu^{2+}

Na Figura II. 12 estão representados os voltamogramas obtidos nos ensaios sobre este meio ácido perclórico de pH 0 na presença de 40 ppm de Cu^{2+}.

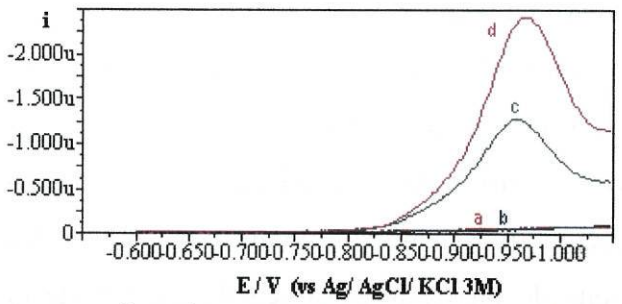


Figura II. 12 - Voltamogramas no meio $HClO_4$ pH 0: **a**) meio $HClO_4$ pH 0; **b**) a + 40ppm Cu^{2+}; **c**) b + 12ppb As(III); **d**) b + 24 ppb As(III).

Como se pode observar, os voltamogramas ***a*** e ***b*** são coincidentes, significando que o Cu^{2+} por si só não origina nenhum pico. Por outro lado, pode-se também verificar que a sensibilidade do pico de As(III) neste meio é boa - compare-se os voltamogramas *c* e ***d*** - mas é prejudicada pela subida da linha de base à direita do pico, na zona de *E* mais negativo. Este levantamento da linha de base parece ter tendência para aumentar com o aumento da concentração de As(III), o que pode levar a uma deterioração da sensibilidade do método.

Poder-se-á concluir que este ácido apresenta potencialidades para ser utilizado na determinação de As(III), mas seria necessário mais algum estudo sobre os parâmetros instrumentais mais adequados para este meio, como o E_d, dado não ser de esperar que as condições operacionais instrumentais para o meio HCl sejam exactamente as mesmas que para o meio ácido perclórico.

Meio H_2SO_4 a pH 0 com Cu^{2+}

Na Figura II. 13 estão representados os voltamogramas obtidos nos ensaios sobre este meio ácido sulfúrico de pH 0 na presença de 40 ppm de Cu^{2+}.

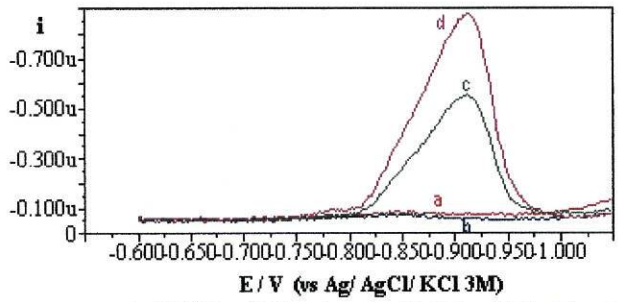


Figura II. 13 - Voltamogramas no meio H_2SO_4 pH 0: **a**) meio H_2SO_4 pH 0; **b**) a + 40ppm Cu^{2+}; **c**) b + 12ppb As(III); **d**) b + 24 ppb As(III).

Como se pode observar, os voltamogramas ***a*** e ***b*** são praticamente coincidentes, significando que o Cu^{2+} por si só não origina nenhum pico. A sensibilidade do pico de As(III) neste meio parece ser boa tal como a linha de base (compare-se os voltamogramas *c* e ***d***). O pico apresenta, no entanto, uma forma não muito simétrica, parecendo que à sua esquerda, na zona de E menos negativo, existe um pico menor sobreposto. Este facto não significa que não possa ser utilizado com fins analíticos, mesmo porque esta distorção poderá ser, provavelmente, corrigida por alteração de algum dos parâmetros instrumentais voltamétricos (note-se que se estão a usar os parâmetros que foram desenvolvidos para o meio HCl pH 0).

Repetindo um pouco o que já se disse no caso anterior do ácido perclórico, o ácido sulfúrico apresenta potencialidades para ser utilizado como meio electrolítico na determinação do As(III). As boas linhas de base obtidas nestes voltamogramas são uma adjuvante para a sensibilidade do método, facilitando, à partida, a análise de As(III) na gama das baixas concentrações.

Comportamento do As(III) proveniente de soluções padrão preservadas em diferentes tipos de ácidos

Nos estudos dos diferentes meios ácidos electrolíticos (HNO_3, H_3PO_4, $HClO_4$, H_2SO_4), prepararam-se soluções padrão de As(III) acidificadas, para efeitos de preservação, com o ácido que ía ser estudado de modo a que não houvesse qualquer introdução de Cl^- em solução. Para que não subsistissem dúvidas de que a falta de sensibilidade nos meios electrolíticos dos diferentes ácidos era devida somente à composição desses meios e não devido ao facto das soluções padrão de As(III) terem sido preparadas em meio diferente do habitual, meio HCl

(poderia-se levantar dúvidas acerca da estabilidade de As(III) nesses meios ácidos), efectuaram-se vários voltamogramas no meio electrolítico HCl 1 mol/L + 40 ppm Cu^{2+} partindo das várias soluções padrão de As(III) preservadas com os diferentes ácidos. Os voltamogramas estão representados na Figura II. 14.

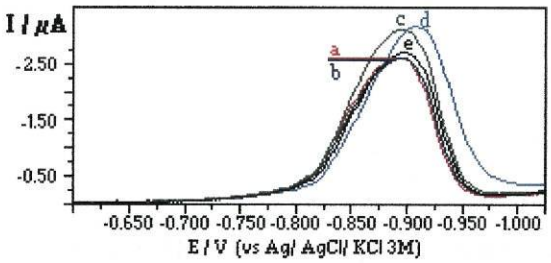


Figura II. 14 - Comportamento do As(III) proveniente de soluções padrão preservadas em diferentes meios ácidos a pH 0. Voltamogramas efectuados sobre soluções a 10 ppb de As(III) no meio electrolítico HCl 1 mol/L + 40ppm Cu^{2+}. Ácidos utilizados na preservação das soluções padrão de As(III): **a**) HCl; **b**) HNO_3; **c**) H_2SO_4; **d**) H_3PO_4; **e**) $HClO_4$.

Pode-se concluir que as soluções padrão de As(III) preservadas com qualquer um dos cinco ácidos estudados dão origem a picos de sensibilidades idênticas, para concentrações de As(III) idênticas, quando analisadas no meio HCl 1 mol/L + 40 ppm Cu^{2+}, ou seja, o efeito da composição ácida das soluções mãe de As(III) é negligível sobre o efeito da composição do meio electrolítico em que se efectua o voltamograma. Relativamente aos voltamogramas *c* (meio H_2SO_4, pH 0) e *d* (meio H_3PO_4, pH 0), o facto de apresentarem picos de intensidade ligeiramente superior resulta de se encontrarem contaminados com arsénio, como foi possível constatar, durante os ensaios anteriores, aquando da execução dos voltamogramas dos brancos.

O objectivo deste ensaio era provar que a solução padrão mãe de As(III) preparada nos diversos meios ácidos é tão estável e reactiva como quando preparada no meio HCl, eliminando-se alguma dúvida que pudesse surgir acerca da falta de sensibilidade originada por esse facto.

Resumo

Como se pode observar na Figura II. 15, é possível ter, rapidamente, uma noção clara sobre o efeito do tipo de ácido utilizado na análise voltamétrica de As(III) sobrepondo os voltamogramas de uma solução de 10 ppb de As(III), obtidos nos diferentes meios ácidos de pH 0 e na presença de 40 ppm de Cu^{2+}.

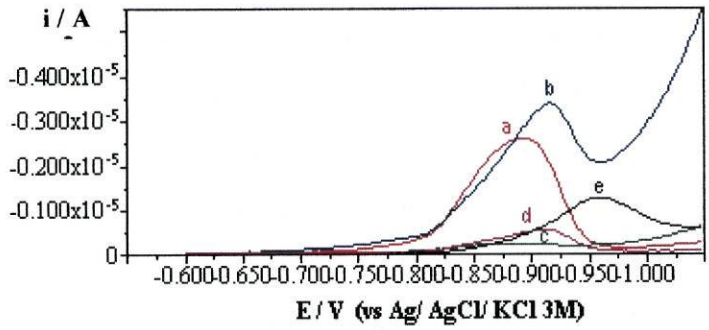


Figura II. 15 - Voltamogramas para soluções a 10 ppb em As(III) nos diversos meios electrolíticos ácidos a pH 0 e 40 ppm Cu^{2+}: **a**) HCl; **b**) HNO_3; **c**) H_3PO_4; **d**) H_2SO_4; **e**) $HClO_4$.

Parece claro que o meio HCl 1 mol/L é o que origina picos de As(III) de melhor qualidade, ou seja, que conferirão uma maior sensibilidade ao método - maior intensidade, forma mais simétrica, melhor linha de base.

3.1.5 - Estudo do efeito do anião cloreto

Paralelamente ao estudo do meio ácido, fez-se um estudo sobre o efeito do anião cloreto, por adição de KCl sólido ao vaso voltamétrico de modo a atingir-se concentrações máximas de Cl^- em solução da ordem do 2,8 mol/L.

Dado os primeiros ensaios efectuados em meio HCl 1mol/L, sem Cu^{2+} no meio electrolítico, terem demonstrado haver alguma acumulação de arsénio à superfície da gota de Hg (embora a sensibilidade fosse muito mais baixa do que na presença de Cu^{2+}, o aumento do t_{ac} fazia aumentar o pico de SWV), levantou-se a questão de saber se esse efeito não estaria de algum modo ligado à presença do anião cloreto, Cl^-. Por outro lado, nos ensaios de pH, para o valor de pH do meio de 13 não se conseguiu obter um voltamograma com pico de As(III), apesar de o cobre se apresentar em solução mas sob a forma do hidroxocomplexo $[Cu(OH)_4]^{2-}$, o que corrobora a hipótese de o Cl^- ter um papel importante no processo de acumulação do As(III).

Para tentar esclarecer estes factos foram preparados meios electrolíticos a pH 0 mas a partir de vários ácidos que não apresentassem como contranião o Cl^-, nomeadamente, HNO_3, H_3PO_4, $HClO_4$ e H_2SO_4 – meios ácidos utilizados anteriormente para o estudo do tipo de ácido a usar como meio electrolítico.

Nestes ensaios optou-se por utilizar uma solução *stock* de Cu^{2+} 1000 ppm, da MERCK, preparada, segundo o descrito pelo fabricante, a partir do sal de $Cu(NO_3)_2$ e preservada em HNO_3. O uso desta solução em vez da solução de $CuCl_2$ (2500 ppm Cu^{2+}) até aqui utilizada teve como objectivo minimizar a introdução de Cl^-, de modo a se poder tirar conclusões

seguras relativamente ao efeito deste ião. Note-se, no entanto, que a introdução de Cl^- por parte da solução de $CuCl_2$ (40-50 ppm Cu^{2+}, o que é equivalente a $1{,}3x10^{-3}$ - $1{,}6x10^{-3}$ *M* em Cl^-) é desprezável em relação à concentração de Cl^- que é introduzida sob a forma de HCl (HCl 1mol/L, o que corresponde a uma concentração de Cl^- de 1mol/L e a um pH da solução de cerca de 0), ou em relação às concentrações dos contraniões dos vários ácidos (NO_3^- 1*M*; PO_4^{3-} 0,33*M*; ClO_4^- 1*M*; SO_4^{2-} 0,5*M*), tendo-se verificado que era indiferente o uso de qualquer uma das soluções *stock* de Cu^{2+}.

Adição de Cl^- aos diferentes meios ácidos pH 0 com Cu^{2+}

Sobre soluções de 24 ppb de As(III) nos diferentes meios ácidos (HCl, HNO_3, H_3PO_4, H_2SO_4) pH 0/ 40 ppm Cu^{2+}, fizeram-se adições progressivas de KCl sólido de modo a se obter no vaso voltamétrico concentrações crescentes de anião cloreto. Não foi possível efectuar este estudo sobre o meio ácido $HClO_4$ dado que a adição de KCl sólido levou à precipitação de um sal branco de $KClO_4$. Na Figura II. 16 e Tabela II. 3 estão representados os voltamogramas obtidos e os respectivos parâmetros de pico.

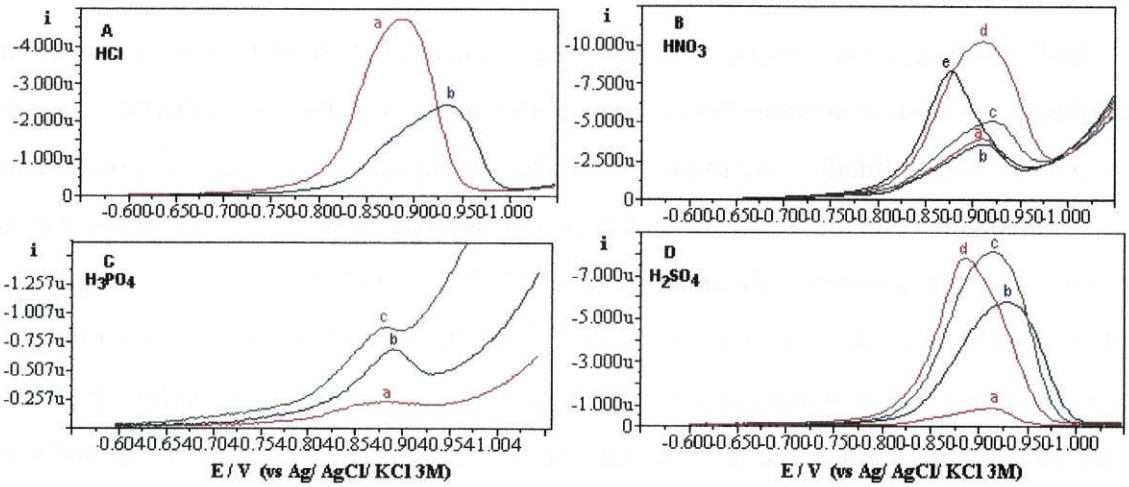


Figura II. 16 –Estudo do efeito do anião Cl^- sobre o pico de As(III). Solução 24 ppb As(III) em meio ácido (HCl, HNO_3, H_3PO_4 ou H_2SO_4) pH 0 com 40 ppm Cu^{2+}. Concentração, mol/L, de Cl^- no meio **A**) HCl: **a**) 1,0; **b**) 2,1; **B**) HNO_3: **a**) 0; **b**) 0,02; **c**) 0,8; **d**) 1,9; **e**) 2,7; **C**) H_3PO_4: **a**) 0; **b**) 1,3; **c**) 2,6; **D**) H_2SO_4: **a**) 0; **b**) 0,6; **c**) 1,3; **d**) 2,1.

Pela análise destes dados, verifica-se que a concentração ideal de Cl^- é de 1 mol/L para o meio HCl, resultando a adição de mais Cl^- num acentuado decréscimo na intensidade e numa deformação do pico de As(III), na zona de potencial menos negativo, perdendo o pico o seu aspecto simétrico inicial.

Tabela II. 3 - Parâmetros de pico para as várias concentrações de Cl^-, para uma solução 24 ppb em As(III) no meio ácido (HCl, HNO_3,H_3PO_4 ou H_2SO_4) pH 0 e 40 ppm Cu^{2+}.

meio ácido	$\|Cl^-\|$ /mol/L	E_p / V	$-I_p$ / μA
HCl	1,0	-0,888	4,706
	2,1	-0,935	2,403
HNO_3	0	-0,909	3,924
	0,02	-0,911	3,576
	0,8	-0,921	5,031
	1,9	-0,909	10,14
	2,7	-0,876	8,265
H_3PO_4	0	-0,876	0,2166
	1,3	-0,894	0,6558
	2,6	-0,886	0,8418
H_2SO_4	0	-0,913	0,8229
	0,6	-0,929	5,695
	1,3	-0,913	7,977
	2,1	-0,886	7,754

Relativamente ao meio HNO_3, verifica-se que a adição de cloreto até cerca de 1,9 mol/L faz aumentar o pico de As(III), voltando o pico a decrescer para concentrações superiores a esta. A melhor forma do pico atinge-se, também, para este valor de cloreto, embora a linha de base apresente uma subida à direita do pico.

Para o meio H_3PO_4 verifica-se que a adição de cloreto até cerca de 2,6 mol/L faz aumentar o pico de As(III), voltando o pico a decrescer para concentrações superiores a esta devido a um levantamento acentuado da linha de base à direita do pico (zona de E mais negativo). Mais uma vez, a presença do anião cloreto melhora a qualidade do pico de As(III) embora, neste caso, a melhoria não seja suficiente para considerar este meio como alternativo ao meio ácido clorídrico.

Para o meio H_2SO_4 observa-se que a adição de Cl^- até 1,3 mol/L faz aumentar drasticamente a intensidade do pico do As(III), verificando-se para este valor a melhor forma do pico. Para concentrações de Cl^- superiores a esta há um pequeno decréscimo na intensidade do pico, passando este a ser um pouco deformado. Curiosamente, o pico de maior intensidade e melhor forma para este neste meio ácido sulfúrico ocorre para uma concentração de Cl^- de cerca 1,3 mol/L, semelhantemente ao que ocorre no meio HCl em que o pico de maior intensidade e melhor forma surge para uma concentração de HCl 1 mol/L, o que

implica além de um pH 0, uma concentração em Cl^- também de 1 mol/L. Isto indica que a concentração ideal de Cl^- em solução deverá ser cerca de 1 mol/L para uma solução de pH cerca de zero.

3.1.6 - Resumo

Os estudos anteriores, quer sobre o tipo de ácido a utilizar como meio electrolítico quer sobre o efeito do anião cloreto no pico de As(III), demonstraram que o anião Cl^- tem um papel importante no aumento da intensidade assim como na melhoria da forma do pico, resultando num aumento da sensibilidade do método. A sua presença no meio parece, assim, favorecer os mecanismos de reacção que se processam à superfície da gota de Hg entre o Cu^{2+} e o As(III). Qual o seu papel e como actua é algo que ainda não está devidamente esclarecido e que é palco de controvérsia. Alguns dos mecanismos propostos por certos autores são os seguintes.

A - M. Kotoucek *et al* [46] são de opinião de que se forma uma amálgama de Cu na superfície do eléctrodo de Hg, reagindo depois o As(III) com esta amálgama para dar arsenieto de cobre, que será reduzido durante o passo do *stripping* catódico. O composto Cu_3As_2 é considerado como o arsenieto de cobre formado mas, de acordo com análises de raios-X verificou-se a existência do composto intermetálico Cu_3As. Admitindo que é este o composto que se forma, o mecanismo da reacção de eléctrodo proposto é o seguinte:

$$As^{3+} + 3Cu(Hg) + 3e^- \rightarrow Cu_3As + 3Hg$$

$$Cu_3As + 3Hg + 5H^+ + 5e^- \rightarrow AsH_3 + H_2 + 3(Cu)Hg$$

B – R. S. Sadana [48] propõe o mecanismo:

$$2As^{3+} + 3Cu(Hg) + 6e^- \rightarrow Cu_3As_2 + 3Hg$$

$$Cu_3As_2 + 3Hg + 12H^+ + 12e^- \rightarrow 2AsH_3 + 3H_2 + 3(Cu)Hg$$

A redução polarográfica do arsénio, segundo este autor, decorre em dois passos em meio ácido:

1 ° - o primeiro pico a –0,47V corresponde à redução do arsenieto a As^0 elementar

2° – o segundo pico a –0,72V corresponde à redução a AsH_3

C – Segundo Hong Li e R. B. Smart [60] um possível mecanismo para a deposição de arsénio será a redução de As(III) a As^0 e Cu(II) a Cu^0, segundo o mecanismo de reacção:

$$H_3AsO_3 + 3H^+ + 3e^- \rightarrow As^0 + 3H_2O$$

$$Cu^{2+} + Hg + 2e^- \rightarrow (Cu)Hg$$

O As^0 e o $Cu^0(Hg)$ depositados na superfície do eléctrodo podem, então, formar compostos intermetálicos com diferentes razões Cu:As (Cu_xAs_y) dependendo do E_d e da concentração H^+. Pode ser possível, também, que haja formação de Cu(I) no HMDE, que será estabilizado pela formação de clorocomplexos. Um possível composto resultante da reacção de Cu(I) com As^0 poderá ser formado do seguinte modo:

$$As^0 + 3CuCl_3^{2-} + 3e^- \rightarrow Cu_3As + 9Cl^-$$

Quando é efectuado o varrimento de potencial catodicamente o Cu_xAs_y ou Cu_3As é reduzido a cobre a cerca de –0,76V:

$$Cu_xAs_y + xHg + xyH^+ + xye^- \rightarrow yAsH_3 + x(Cu)Hg$$

ou

$$Cu_3As + 3Hg + 3H^+ + 3e^- \rightarrow AsH_3 + 3(Cu)Hg$$

A deposição de Cu_3As à superfície de um eléctrodo de Pt sob condições experimentais similares já foi previamente confirmado por difracção de raios-X, por T. Kuwabara *et al* [60]. O melhor pH do meio electrolítico é sem dúvida pH 0, e quanto ao tipo de ácido mais adequado será o HCl 1 mol/L pois combina quer o pH quer a concentração em Cl^- ideais para se obter uma boa sensibilidade, não sendo necessário a adição de mais reagentes que poderão levar à introdução de espécies contaminates. No entanto, não será de descartar o meio H_2SO_4 pH 0 se não se esquecer, porém, que será necessário a introdução de 1 mol/l de Cl^-, como se pode observar na Figura II. 17.

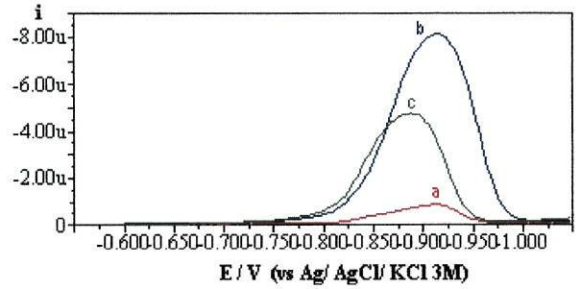


Figura II. 17 - Comparação de sensibilidades de pico para uma solução 24 ppb de As(III) em três meios ácidos diferentes de pH 0 e 40 ppm Cu^{2+}: **a**) H_2SO_4 0,5 mol/L; **b**) H_2SO_4 0,5 mol/L+ 1,3 mol/L Cl^-; **c**) HCl 1 mol/L.

Relativamente à reacção complexa que ocorre à superfície do eléctrodo de Hg, pode-se considerar que apresenta um carácter quase irreversível, como o demonstra a Figura II. 18.

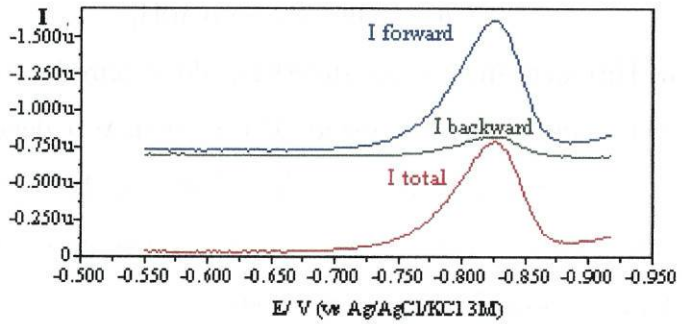


Figura II. 18 – Voltamograma representando a intensidade de corrente medida no impulso aplicado na direcção do varrimento (I catódica ou I *forward*) e na direcção contrária (I anódica ou I *backward*), assim como a intensidade de corrente total (soma da I *forward* com a I *backward*), sobre uma solução 8 ppb As(III) em meio HCl 1 mol/L e 50 ppm Cu(II).

Trata-se de um voltamograma obtido sobre uma solução de 8 ppb de As(III) em meio HCl 1mol/L e 50 ppm Cu(II), onde se apresenta a decomposição da intensidade de corrente total medida nas suas duas componentes de intensidade de corrente catódica e anódica, ou seja, respectivamente, a intensidade de corrente medida na direcção da aplicação do impulso (na fase positiva do impulso – "I *forward*") e a medida na direcção oposta à da aplicação do impulso (na fase negativa do impulso – "I *backward*"). Como se pode observar, a intensidade de corrente medida na fase negativa do impulso, ou seja, na fase que corresponde a uma reoxidação do produto anteriormente depositado por redução (note-se que a direcção do "varrimento" de potencial é catódica, portanto, com acção redutora), é muito inferior à medida na fase positiva do impulso, o que demonstra que a reoxidação é um processo quase irreversível. Este facto foi já descrito por vários autores [52] e demonstrado através de estudos com Voltametria Cíclica [60] em que o "varrimento" na direcção reversa de potencial não originou pico anódico.

3.2 - Optimização das Condições Instrumentais

Os parâmetros instrumentais voltamétricos tais como potencial de deposição, tempo de acumulação, frequência da onda quadrada, etc., foram inicialmente estudados separadamente, tendo-se utilizado os parâmetros semi-optimizados para um posterior estudo sobre a sua interdependência.

3.2.1 - Procedimento experimental

Neste estudo utilizou-se a técnica de SWV com o eléctrodo HMDE, utilizando-se soluções de 10 ppb de As(III) no meio electrolítico HCl 1 mol/L e 50 ppm Cu^{2+}. O

"varrimento" catódico de potencial iniciou-se a –0,50 V e terminou a –1,0 V. Foram sempre efectuados dois ou três voltamogramas consecutivos sobre a mesma solução, após variação no parâmetro em estudo, até se verificar não haver variação na intensidade do pico. Procedimento:

a) Para um balão volumétrico de 25,00±0,04 mL contendo um pouco de H_2O desionizada, adicionou-se 2,6 mL de HCl concentrado, 0,25 mL de solução padrão de As(III) 100 ppb e 0,50 mL de solução de Cu^{2+} 2500 ppm, ajustando-se o volume com H_2O.
b) Transferiu-se a solução para a célula voltamétrica e registaram-se voltamogramas sucessivos correspondentes às variações efectuadas sobre o parâmetro instrumental seleccionado para estudo.

3.2.2 - Resultados e discussão

Sobre uma solução de 10 ppb em As(III) em meio electrolítico HCl 1 mol/L e 50 ppm Cu^{2+} foram-se executando voltamogramas à medida que se variava o parâmetro instrumental em estudo. Nas figuras que se seguem estão representados os voltamogramas obtidos e as representações gráficas das variações da I_p em função do parâmetro em estudo. Esclareça-se que para os voltamogramas das Figura II. 19, Figura II. 20, Figura II. 21 A, Figura II. 22 A, Figura II. 23, Figura II. 24, Figura II. 25 e Figura II. 27 usaram-se sempre os mesmos parâmetros voltamétricos, à excepção daquele que estava em estudo, nomeadamente, E_d –0,45 V; t_{ac} 30s; t_{eq} 5s; *f* 100 Hz; E_s 2 mV e *A* 35 mV. No caso dos voltamogramas das Figura II. 21 C, Figura II. 22 C, Figura II. 28, Figura II. 29, Figura II. 30 e Figura II. 32 seguiu-se um critério diferente: à medida que um parâmetro era optimizado ia sendo utilizado no ensaio seguinte. Além disso, alterou-se a frequência utilizada de 100 Hz para 300 Hz de modo a aumentar o nível de detecção do método.

Tempo de desarejamento da solução na célula, t_{desar}

Na Figura II. 19 apresentam-se os voltamogramas obtidos e a representação gráfica das respectivas I_p em função do tempo de desarejamento. A intensidade de pico aumenta ligeiramente com o tempo de desarejamento, sendo necessário um tempo de 10 min para que se obtenha um voltamograma mais intenso, com uma melhor linha de base e de forma mais simétrica, e mais estável em termos de I_p. Se se observar o voltamograma correspondente a um t_{desar} de 50s, verifica-se perfeitamente o fenómeno de subida da linha de base na zona de

potencial mais negativo, devido à redução do oxigénio. Quanto ao potencial de pico, mantém-se sensivelmente constante com o tempo de desarejamento.

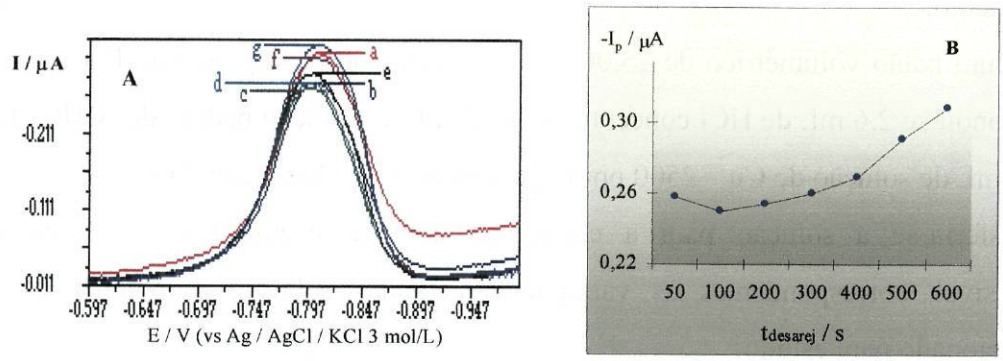


Figura II. 19 – Estudo do tempo de desarejamento da solução na célula. **A)** Voltamogramas para $t_{desarej}$, em s: **a**) 50; **b**) 100; **c**) 200s **d**) 300; **e**) 400; **f**) 500; **g**) 600. **B)** Representação gráfica das respectivas I_p *vs* $t_{desarej}$.

Tempo de equilíbrio, t_{eq}

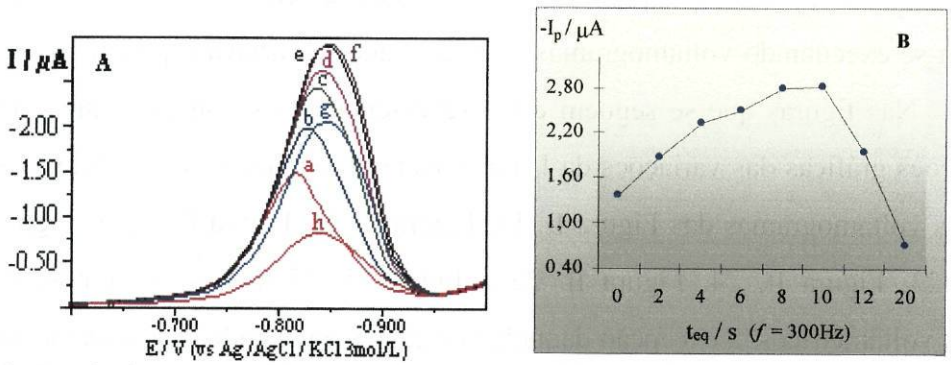


Figura II. 20– Estudo do tempo de equilíbrio da solução na célula. **A)** Voltamogramas para t_{eq}, em s: **a**) 0; **b**) 2; **c**) 4 **d**) 6; **e**) 8; **f**) 10; **g**) 12; **h**) 20 . **B)** Representação gráfica das respectivas I_p *vs* t_{eq}.

O estudo efectuado sobre o tempo de equilíbrio, ou seja, o tempo que decorre entre o fim da acumulação e o início da aplicação do potencial de redução de modo a permitir que a solução se encontre isenta dos efeitos da agitação, mostrou – ver Figura II. 20 - que um t_{eq} entre 8s e 10s origina os picos de maior I_p e de intensidade muito semelhante. Seleccionou-se, assim, um t_{eq} de 8s.

Tempo de acumulação, t_{ac}

Na Figura II. 21 apresentam-se os voltamogramas obtidos e a representação gráfica das respectivas I_p em função do tempo de acumulação.

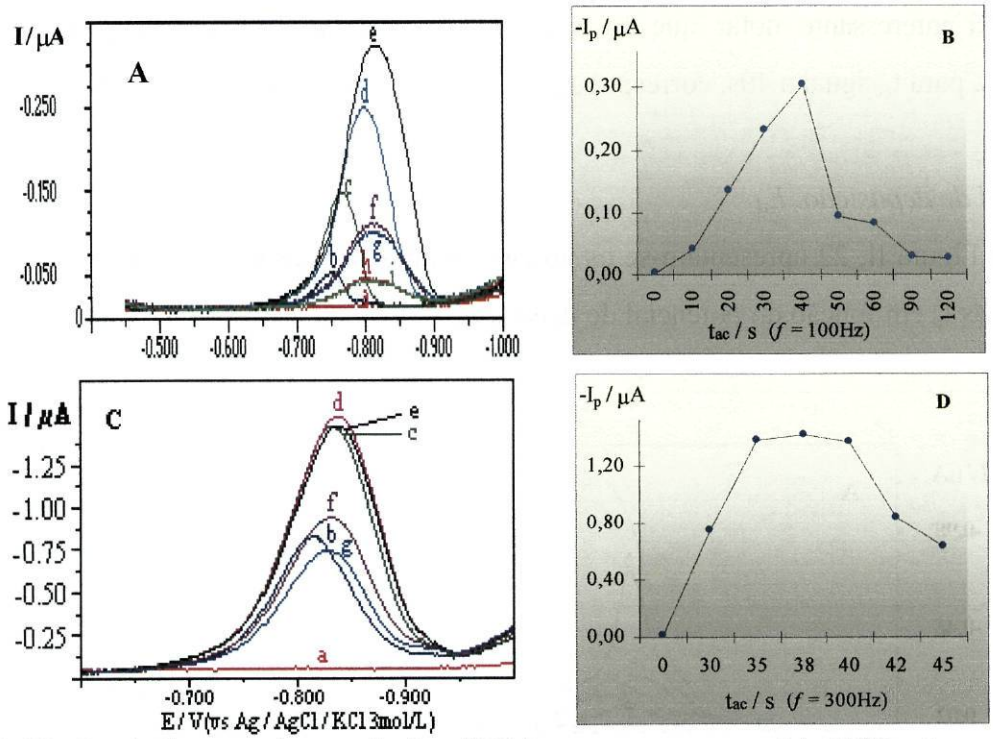


Figura II. 21 - Estudo do tempo de acumulação. **A)** Voltamogramas para uma *f* de 100Hz e t_{ac}, em s: **a**) 0; **b**) 10; **c**) 20s **d**) 30; **e**) 40; **f**) 50; **g**) 60; **h**) 90; **i**) 120. **B)** Representação gráfica das respectivas I_p *vs* t_{ac} para a *f* de 100Hz; **C**) Voltamogramas para uma *f* de 300 Hz e t_{ac}, em s: **a**) 0; **b**) 30; **c**) 35s **d**) 38; **e**) 40; **f**) 42; **g**) 45. **D)** Representação gráfica das respectivas I_p *vs* t_{ac} para a *f* de 300 Hz .

Relativamente ao tempo de acumulação, verifica-se que o aumento do t_{ac} nem sempre conduz a melhores resultados ou maiores sensibilidades. Neste caso e para as condições experimentais utilizadas com uma frequência de 100 Hz, o tempo de acumulação ideal é cerca de 40s, baixando a intensidade de pico drasticamente para valores de t_{ac} superiores e inferiores a este. Para a frequência de 300 Hz, a tendência é idêntica, com a grande vantagem de se obter um pequeno patamar de intensidade de pico máxima para tempos de acumulação entre 35 a 40s, adoptando-se os 35s por ser o menor t_{ac}.

O facto que pode estar na base deste comportamento, do aumento do tempo de acumulação não levar a um aumento contínuo da I_p, será o seguinte. Os parâmetros experimentais podem condicionar a existência de um ou dois compostos de Cu-As, de diferentes estequiometrias ou número de oxidação para o catião Cu, podendo até um deles ser mais estabilizado pelos iões cloreto do que o outro. Assim, ao longo do tempo de acumulação, poder-se-á estar a monitorizar dois mecanismos de reacção distintos, que pressupõem um número de electrões em jogo diferente. Esta pode ser a razão para o deslocamento do E_p para valores menos negativos quando o tempo de acumulação aumenta de 0 para 10s, voltando o E_p a deslocar-se para valores mais negativos até t_{ac} de 20s, mantendo-se depois sensivelmente constante até t_{ac} de 120s.

Será interessante notar que ao valor máximo de intensidade de pico, em termos absolutos, para t_{ac} igual a 40s, corresponde o valor mais negativo do E_p de –0,813 V.

Potencial de deposição, E_d

Na Figura II. 22 apresentam-se os voltamogramas obtidos e a representação gráfica das respectivas I_p em função do potencial de deposição.

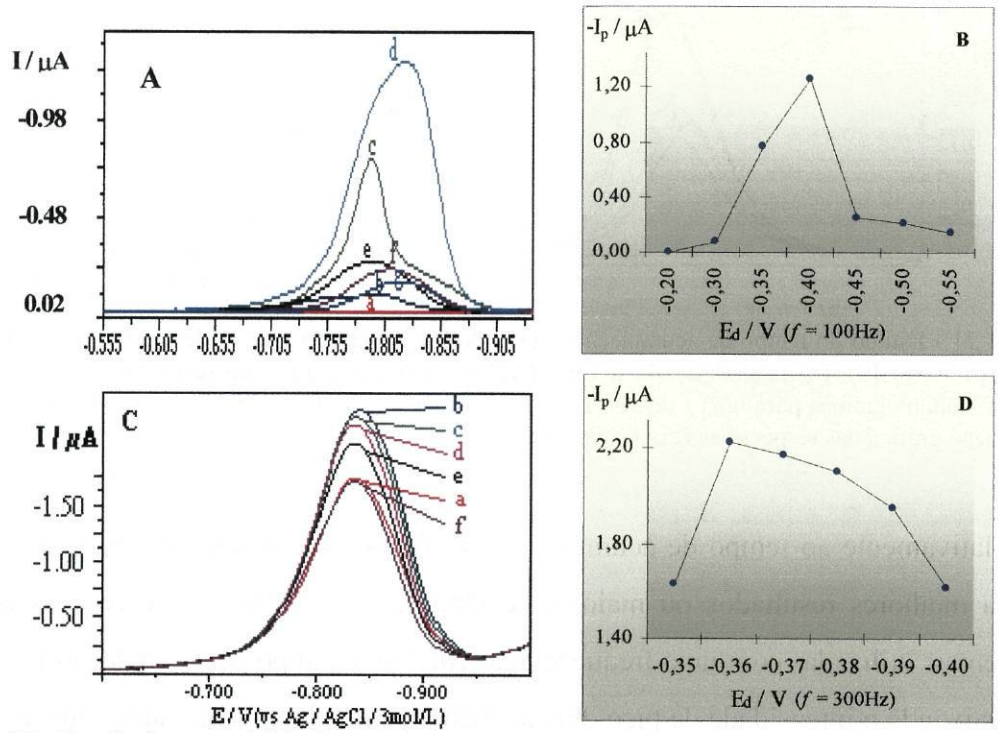


Figura II. 22 - Estudo do potencial de deposição. **A)** Voltamogramas para uma *f* de 100Hz e E_d, em V: **a)** –0,20; **b)** –0,30; **c)** –0,35 **d)** –0,40; **e)** –0,45; **f)** –0,50; **g)** –0,55. **B)** Representação gráfica das respectivas I_p *vs* E_d para a *f* de 100Hz; **C)** Voltamogramas para uma *f* de 300 Hz e E_d, em V: **a)** –0,35; **b)** –0,36; **c)** –0,37 **d)** –0,38; **e)** –0,39; **f)** –0,40. **D)** Representação gráfica das respectivas I_p *vs* E_d para a *f* de 300 Hz .

Analisando os resultados dos ensaios sobre o potencial de deposição, pode-se verificar que o E_d para o qual a I_p é máxima e para a *f* de 100 Hz é o de –0,36 V. No entanto, os potenciais de deposição de -0,37 V e –0,38 V apresentam I_p muito próximas e formas um pouco mais simétricas, pelo que será de optar pelo E_d –0,38 V. Para a *f* de 300 Hz o E_d para o qual a I_p é máxima é de -0,40 V, portanto, próximo do E_d para *f* de 100 Hz. Retira-se daqui que o valor a seleccionar para o E_d deverá situar-se entre –0,38 V e –0,40 V.

Mais uma vez observa que a 300 Hz a variação da I_p com o E_d não é tão brusca, permitindo um controlo mais fácil. Verifica-se, também, que ao valor mais negativo do E_p corresponde a I_p máxima, independentemente do valor da frequência da onda aplicada.

Seria no entanto de realçar que sendo estes parâmetros verdadeiramente operacionais, ou seja, dependem do meio electrolítico utilizado e mesmo do capilar de vidro do eléctrodo de Hg, não deverão ser tomados como balizas fixas mas sim como pontos de partida para um ajuste mais rápido do melhor conjunto de parâmetros instrumentais a usar. A razão deste parágrafo deve-se ao facto de se ter verificado em ensaios posteriores que o potencial de deposição que melhor I_p originava passou de –0,40 V para –0,45 V após se ter colocado um novo capilar de vidro para o eléctrodo de Hg. Por várias vezes se verificou fenómenos idênticos após a mudança do capilar de vidro do Hg: alterações do E_d de –0,40 V para –0,38 V ou mesmo –0,37 V, ou destes para –0,41 V ou –0,42 V foram necessárias ao longo deste trabalho.

Estudo do potencial de impulso, E_s

Na Figura II. 23 apresentam-se os voltamogramas obtidos e a representação gráfica das respectivas I_p em função do potencial de impulso (E de *step*).

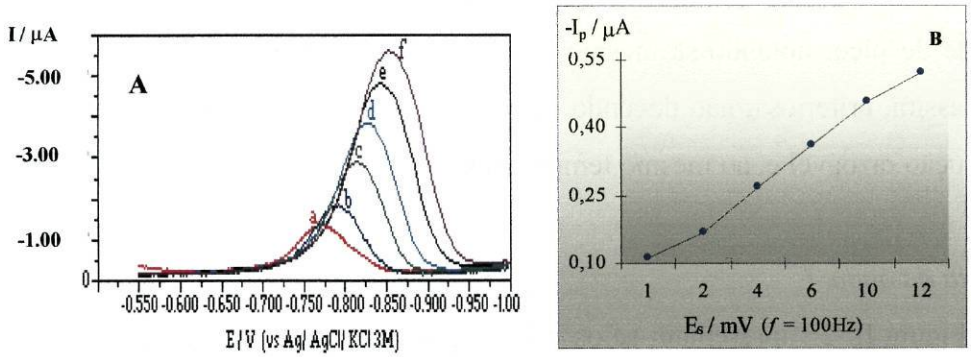


Figura II. 23 - Estudo do potencial de impulso. **A)** Voltamogramas para E_s, em mV: **a**) 1; **b**) 2; **c**) 4 **d**) 6; **e**) 10; **f**) 12. **B)** Representação gráfica das respectivas I_p *vs* E_s.

Um aumento do potencial de impulso conduz a um aumento na intensidade de pico e a um deslocamento do E_p para a zona de potencial mais negativo. No entanto, um aumento excessivo no E_s leva a picos mal definidos e, o que é mais penalizante, de baixa resolução dado o número de pontos amostrados ser tanto mais reduzido quanto maior for o E_s. A selecção do E_s deve ser, assim, cuidadosa, não devendo exceder os 4 mV se se quiser obter voltamogramas com uma boa definição ou resolução.

Amplitude da onda, A

Na Figura II. 24 apresentam-se os voltamogramas obtidos e a representação gráfica das respectivas I_p em função da amplitude de onda.

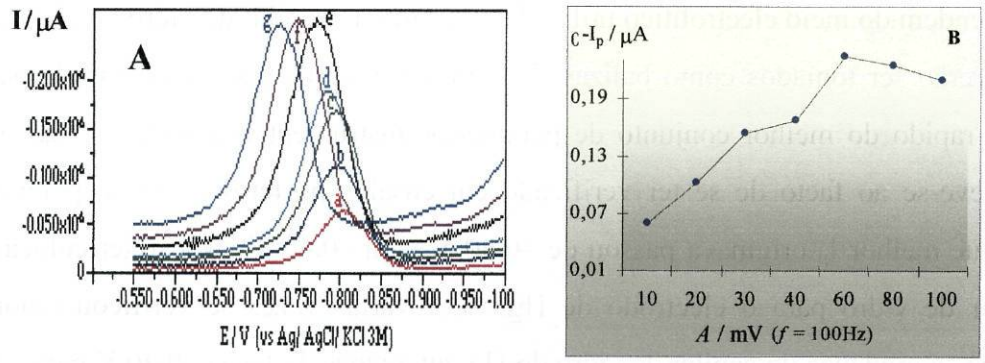


Figura II. 24 - Estudo da amplitude de onda. **A)** Voltamogramas para *A*, em mV: **a**) 10; **b**) 20; **c**) 30 **d**) 40; **e**) 60; **f**) 80; **g**) 100. **B)** Representação gráfica das respectivas I_p *vs* E_s.

Um aumento da amplitude conduz a um aumento na intensidade de pico e, ao contrário dos casos da frequência e do E_s, a um deslocamento do E_p para a zona de potencial menos negativa. No entanto, um aumento excessivo na *A*, tal como no caso do E_s, leva a picos mal definidos e de baixa resolução.

Para valores de *A* iguais ou superiores a 60 mV verifica-se não haver aumento de intensidade de pico, notando-se mesmo um ligeiro abaixamento. A selecção da amplitude deve ser, assim, criteriosa, não devendo exceder os 60 mV se se quiser obter voltamogramas com resolução razoável e, ao mesmo tempo, melhorar um pouco a sensibilidade do método.

Frequência da onda, f

Na Figura II. 25 apresentam-se os voltamogramas obtidos e a representação gráfica das respectivas I_p em função da frequência de onda quadrada aplicada. Verifica-se que quanto maior é o valor da frequência aplicada maior é a intensidade do pico, como seria de esperar, assim como maior é o deslocamento do E_p para a zona de potencial mais negativo.

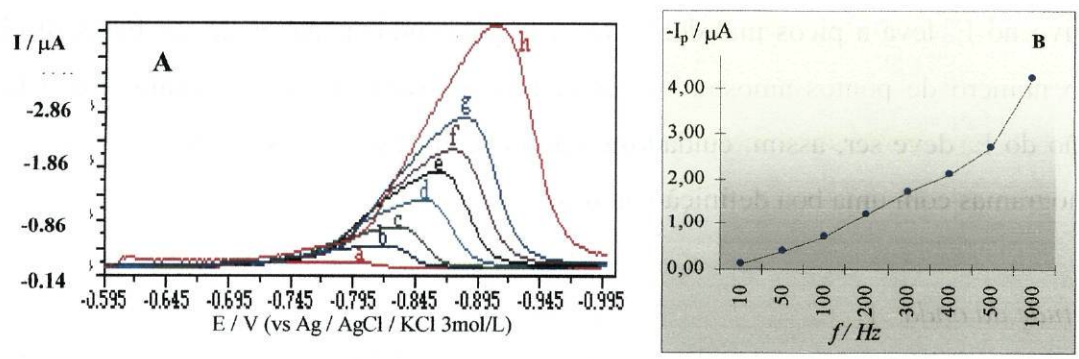


Figura II. 25 - Estudo da frequência de onda quadrada. **A)** Voltamogramas para *f*, em Hz: **a**) 10; **b**) 50; **c**) 100 **d**) 200; **e**) 300; **f**) 400; **g**) 500; **h**) 1000. **B)** Representação gráfica das respectivas I_p *vs f*.

Uma das considerações que se pode tirar destes factos é de que a aplicação de uma frequência elevada pode favorecer grandemente a detecção de As(III) quando presente em muita baixa concentração (< 10 ppb). No entanto, quando se aplicam frequências de 1000 Hz, ou superiores, é necessário ter em conta a deterioração da linha de base por aumento da intensidade de corrente capacitiva e que o E_p se vai deslocar para potenciais mais negativos, já muito próximos do potencial de redução do hidrogénio. Por exemplo, no voltamograma *h* da figura acima não só se observa uma linha de base com pior definição como, também, se verifica um levantamento à direita do pico, na zona mais negativa de potencial. Para frequências muito baixas (caso de 10 Hz, por exemplo – Figura II. 26) observam-se dois picos quase totalmente sobrepostos. À medida que a *f* vai aumentando o segundo pico vai também aumentando de intensidade e o primeiro acaba por desaparecer.

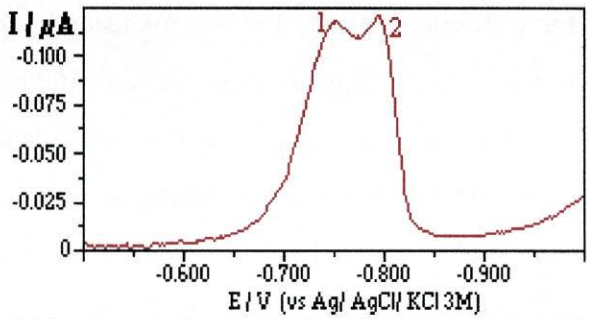


Figura II. 26 - Voltamograma obtido com uma frequência de 10Hz. Pico: 1) E_{p1} -0,751V; 2) E_{p2} -0,795V.

Resumindo, um aumento da frequência aplicada pode ser extremamente vantajoso para determinação de muito baixas concentrações de As(III), aumentando significativamente a sensibilidade do método, mas o valor a aplicar deve ser bem estudado de modo a não ser exagerado, pois isso levará a voltamogramas mal formados e com linhas de base mal definidas que, com o consequente decréscimo de sensibilidade.

Outra das vantagens será o deslocamento do E_p para potenciais mais negativos com o aumento da *f*, o que poderá minimizar efeitos de picos adjacentes originados por elementos interferentes, mas, mais uma vez, não se deverá usar uma frequência tão elevada que leve o E_p a estar muito próximo do potencial de redução do hidrogénio.

Velocidade de agitação

Foram testadas algumas das opções para a velocidade de agitação fornecidas pelo sistema de eléctrodos da Metrohm modelo Stand VA 663, apresentando-se na Figura II. 27 os voltamogramas obtidos e a representação gráfica das respectivas I_p em função da velocidade

de agitação a que a solução na célula foi submetida durante a fase de desarejamento e de acumulação.

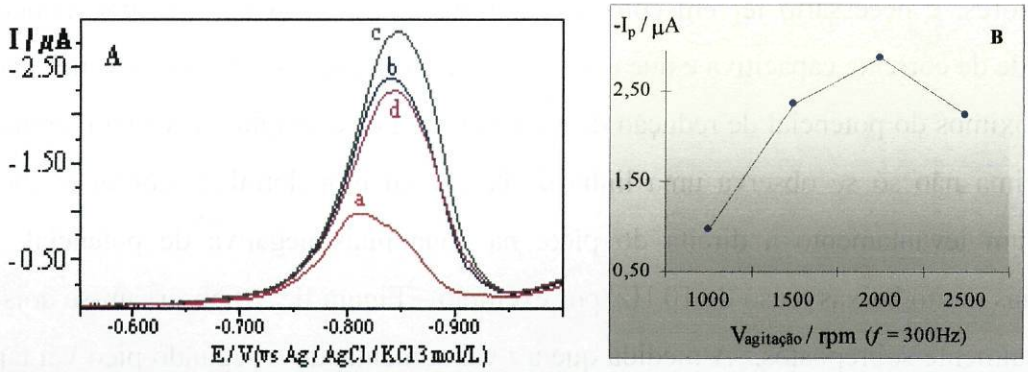


Figura II. 27 - Estudo da velocidade de agitação. **A)** Voltamogramas para V_{agit}, em rpm: a) 1000; b) 1500; c) 2000 d) 2500. **B)** Representação gráfica das respectivas I_p *vs* V_{agit}.

A velocidade de agitação que originou a maior intensidade de pico foi a de 2000 rpm, correspondente à posição 4 do selector, logo seguida pela de 1500 rpm (posição 3) e a de 2500 rpm (posição 5). Uma explicação possível para que a velocidades inferiores a 2000 rpm surjam picos menos intensos será a de que a concentração da espécie próximo da superfície do eléctrodo é baixa; por outro lado, para velocidades superiores o tempo de permanência da espécie próximo da superfície do eléctrodo deve ser muito curto, ou seja, a espécie chega em grande quantidade até perto da superfície do eléctrodo mas é, também, rapidamente removida dessa mesma zona, originando também picos menos intensos. Resulta daqui que a escolha da posição de agitação foi a do selector no ponto 4, ou seja, o correspondente a uma velocidade de agitação de 2000 rpm.

Efeito da temperatura da célula

Em todos os ensaios até aqui descritos foi usado um vaso termostatizado à temperatura de 21,0°C, dado ser a temperatura normal da sala onde se encontra o equipamento, controlada por meio de um aparelho de ar condicionado. Decidiu-se, assim, verificar qual o efeito da temperatura sobre o pico de As(III), apresentando-se na Fgura II. 28 os voltamogramas obtidos e a representação gráfica das respectivas I_p em função da temperatura a que a célula foi sujeita durante o ensaio. Como se observa, há um aumento acentuado na I_p com o aumento da temperatura no vaso electrolítico. Aliado ao aumento da temperatura surge um alargamento do pico que, para temperaturas superiores a 26° C, começa a apresentar uma forma larga e assimétrica. Para as temperaturas entre 21 a 23° C os picos são muito

semelhantes em forma e I_p, apresentando formas simétricas. Decidiu-se, assim, manter os 21° C como a temperatura de análise.

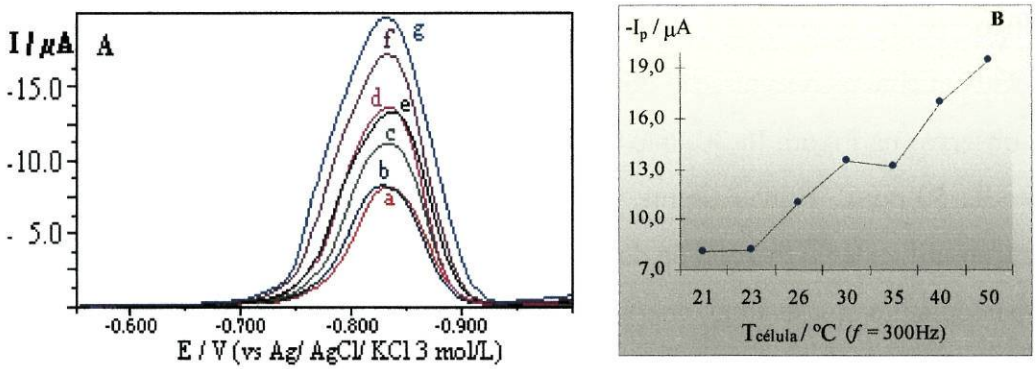


Figura II. 28 - Estudo do efeito da temperatura da célula. **A)** Voltamogramas para $T_{célula}$ em °C: **a**) 21; **b**) 23; **c**) 26 **d**) 30; **e**) 35; **f**) 40; **g**) 50. **B)** Representação gráfica das respectivas I_p *vs* $T_{célula}$.

Área da gota de mercúrio

Existem três selecções possíveis no Stand VA 663 do tamanho da gota de Hg: 1- pequena (área ~0,25 mm^2); 2 – média (área ~0,40 mm^2); 3 – grande (área ~0,52 mm^2). O que se tem utilizado desde o início dos estudos é o tamanho 3, mas pretendeu-se verificar o que acontecia para os tamanhos menores, dado que para concentrações elevadas de As(III) a redução do tamanho da gota de Hg poderá ser uma das opções a adoptar com o objectivo de reduzir um pouco a sensibilidade do método. Na Figura II. 29 apresentam-se os voltamogramas obtidos e a representação gráfica das respectivas I_p em função da área da gota de mercúrio utilizada. Como facilmente se observa, a gota de maior tamanho origina uma I_p muito superior à do tamanho médio, surgindo um pico de muita baixa intensidade para a de tamanho pequeno. Resulta daqui que o tamanho grande para a gota de Hg (posição 3 no *stand* VA 663) se mantém como o ideal.

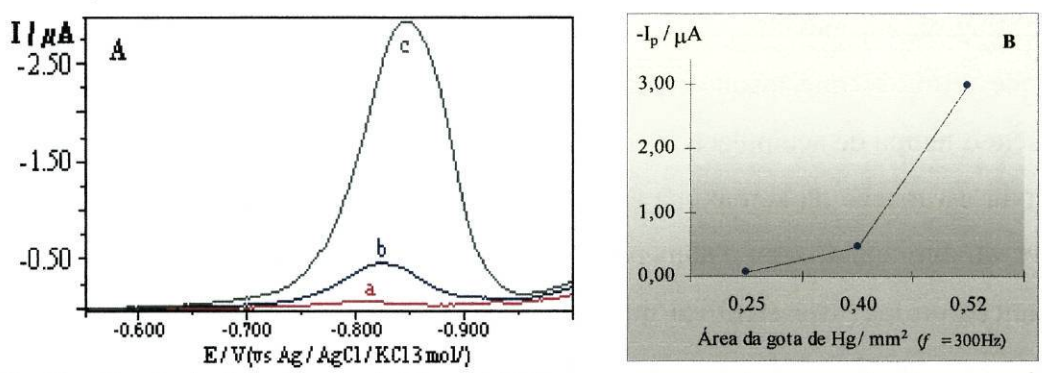


Figura II. 29 - Estudo da área da gota de Hg. **A)** Voltamogramas para A_{gota}, aproximada, em mm^2: **a**) 0,25 (pequena); **b**) 0,40 (média); **c**) 0,52 (grande). **B)** Representação gráfica das respectivas I_p *vs* A_{gota}.

Concentração de Cu^{2+} no meio electrolítico

Após a optimização dos parâmetros instrumentais achou-se ser importante rever dois parâmetros químicos fundamentais que são a concentração de Cu^{2+} e de HCl no meio electrolítico.

Relativamente à concentração de Cu^{2+}, mais uma vez se confirma nestes estudos, como se pode observar na Figura II. 30, que a que origina o pico de maior intensidade e de melhor forma é a de 50 ppm. É interessante verificar que uma concentração de Cu^{2+} de 300 ppm, concentração utilizada no método de doseamento do As(total) como se verá mais adiante, leva ao desaparecimento quase total do pico de As(III), provavelmente por originar um outro composto de Cu-As ou por saturação da gota de Hg.

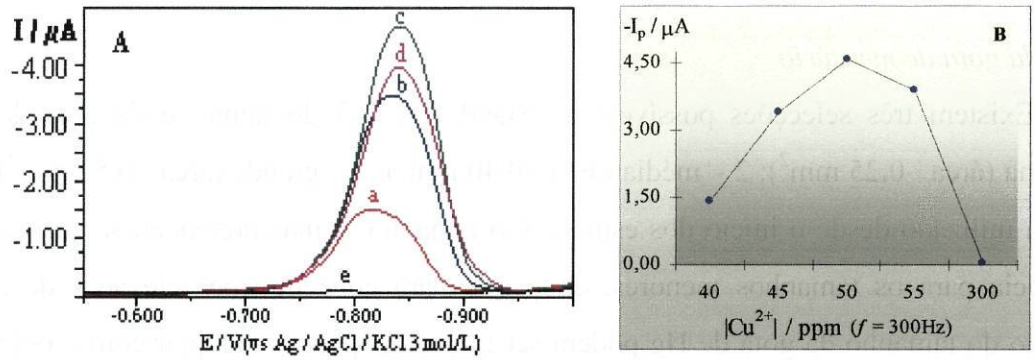


Figura II. 30 - Estudo da concentração de Cu(II) no meio electrolítico. **A)** Voltamogramas para |Cu(II)|, em ppm: a) 40; b) 45; c) 50; d) 55; e) 300. **B)** Representação gráfica das respectivas I_p *vs* |Cu(II)|.

Ao longo destes ensaios foi possível verificar a existência clara duma interdependência entre os vários parâmetros instrumentais, nomeadamente entre o tempo de acumulação e a concentração de Cu(II) para obtenção do máximo de intensidade de pico. Na Figura II. 31 estão representados os resultados obtidos sobre uma solução de 8 ppb de As(III), usando um potencial de deposição fixo de –0,39 V, por ajuste do par de parâmetros (|Cu(II)|; t_{ac}) de modo a que se atingisse a I_p máxima.

Pode retirar-se que quanto maior for a concentração de Cu(II) no meio electrolítico menor será o tempo de acumulação necessário para que se atinja a I_p máxima. No entanto, se se observar a variação da I_p máxima com o par de parâmetros (|Cu(II)|; t_{ac}) verifica-se que o seu valor vai diminuindo com o aumento da concentração de Cu(II) e, consequentemente, com a diminuição do t_{ac}. Isto significa que para as baixas concentrações de As(III) não deverá optar por concentrações de Cu(II) superiores a 50 ppm nem tempos de acumulação inferiores a cerca de 20 s.

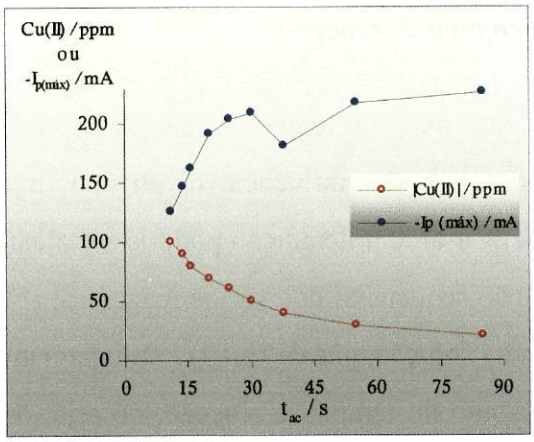


Figura II. 31 - Interdependência dos parâmetros: concentração de Cu(II), intensidade de pico máxima, $I_{p(máx)}$, e tempo de acumulação, t_{ac}, para um E_d de –0,39V e 8 ppb de As(III) em meio HCl 1 mol/L.

Concentração de HCl no meio electrolítico

Relativamente à concentração de HCl no meio electrolítico, como se pode observar na figura seguinte, a concentração de HCl que originou o pico de maior I_p foi a correspondente a cerca de 1,14 mol/L. As concentrações de 1,11 e 1,18 mol/L originaram picos de I_p muito próximas daquela, o que é bom dado um ligeiro erro na medição do volume de ácido quer por defeito quer por excesso não implicará uma variação muito acentuada na I_p.

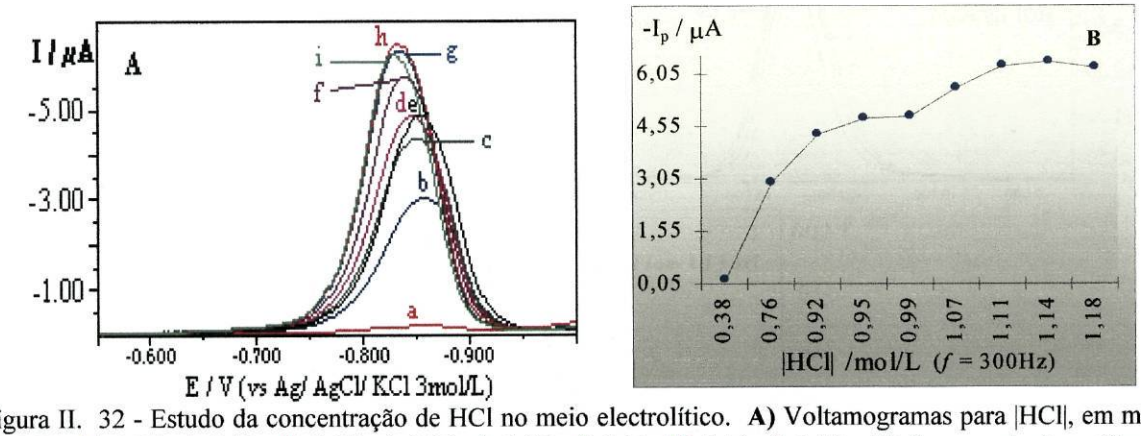


Figura II. 32 - Estudo da concentração de HCl no meio electrolítico. **A)** Voltamogramas para |HCl|, em mol/L: a) 0,38; b) 0,76; c) 0,92; d) 0,95; e) 0,99; f) 1,07; g) 1,11; h) 1,14; i) 1,18. **B)** Representação gráfica das respectivas I_p *vs* |HCl|.

Tendo em conta que um meio muito ácido poderá implicar um tempo de desarejamento mais prolongado da solução e de que o tempo de vida do capilar que contem o Hg poderá ser mais reduzido devido à dissolução da camada de silicone, pensou-se que seria preferível adoptar uma concentração inferior de HCl, igual à a que se tem vindo a utilizar até aqui, e que é de 1,0 mol/L, com a desvantagem de se perder alguma intensidade no pico de As(III).

3.2.3 - Estudo do efeito do tempo de reacção

Antes de se proceder ao estudo do tempo de reacção, testou-se se a ordem pela qual os reagentes eram adicionados ao balão influenciava, ou não, a forma do pico de As(III). Verificou-se que não, ou seja, a ordem de adição poderia ser aleatória. No entanto, adoptou-se a seguinte ordem de adição sequencial dos vários reagentes: solução padrão de As(III) (ou solução amostra) / HCl conc. / solução mãe de Cu(II) / H_2O para ajuste de volume.

Passou-se então ao estudo do tempo de reacção, ou seja, o tempo que decorre entre a finalização da preparação da solução e o momento da leitura. As soluções foram todas preparadas independentemente e as condições do ensaio foram t_{desarj}=10min, E_d=-0,37V, t_{ac}=35s, t_{eq}=8s, f=300Hz, E_S=2mV, A=40mV, 8,0ppb As(III) em meio HCl 1,0 mol/L e 1,1 mol/l / 50 ppm Cu^{2+}, T=21,0°C, V_{agit} 2000 rpm, tamanho da gota 3.

Para o meio HCl 1,0 mol/L fez-se o estudo para soluções preparadas quer com H_2O previamente desarejada (Figura II. 33 A) quer com H_2O não previamente desarejada (Figura II. 33 B). Para o meio HCl 1,1 mol/L só foi efectuado o estudo para soluções preparadas com H_2O previamente desarejada (Figura II. 33 C).

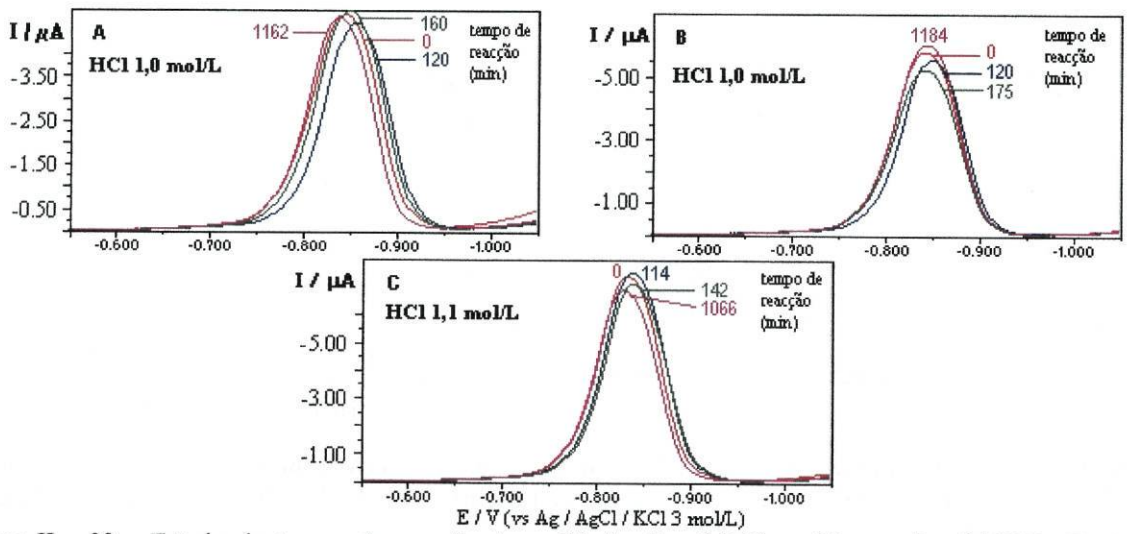


Figura II. 33 - Estudo do tempo de reacção. t_{argon}=10min, E_d=-0,37V, t_d=35s, t_{eq}=8s, f=300Hz, E_S=2mV, A=40mV, 8,0ppb As(III) em meio HCl 0,99mol/L / 50 ppm Cu^{2+}, T=21,0°C, Stir 4, Drop 3; a solução padrão mãe de As(III) e a solução mãe de Cu^{2+} foram previamente desarejadas com árgon. **A)** meio HCl 0,99mol/L, H_2O desionizada previamente desarejada com árgon; **B)** meio HCl 0,99mol/L, H_2O desionizada não previamente desarejada com árgon; **C)** meio HCl 1,14mol/L, H_2O desionizada previamente desarejada com árgon.

Observando a Figura II. 33, principalmente as partes **A** e **C**, ou seja, as correspondentes às soluções preparadas com H_2O previamente desarejada, em meio HCl 0,99 mol/L e 1,14 mol/L respectivamente, não se verifica uma variação muito significativa na I_p com o tempo.

Isto é indicativo de que caso haja alguma reacção a ocorrer em solução entre o Cu^{2+} e o As(III) essa reacção é rápida.

Conclui-se daqui que, para um dia de análise, será possível preparar as soluções padrão de calibração e as soluções amostra ao mesmo tempo e proceder depois à leitura voltamétrica.

3.2.4 - Estudo do efeito do desarejamento das soluções de reagentes

Fez-se um estudo sobre o efeito na I_p do desarejamento prévio das soluções mães de As(III) e Cu^{2+}, assim como da H_2O desionizada, utilizadas na preparação da solução para leitura. A água desionizada após, pelo menos, 30 min de desarejamento com árgon apresenta uma condutividade de 0,4 μScm^{-1} a 18,8° C. Efectuou-se, ao mesmo tempo, um estudo sobre o tempo de reacção para as soluções preparadas com desarejamento prévio, ou não, das soluções reagente e solvente.

Fez-se o estudo em paralelo, sobre soluções de 8 ppb de As(III), para os meios HCl ≈1,0 e ≈1,14 mol/L com 50 ppm de Cu^{2+}. Os parâmetros instrumentais utilizados foram t_{desar}=10min, E_d=-0,38V, t_d=35s, t_{eq}=8s, f=300Hz, E_S=2mV, A=40mV, T=21,0°C e os resultados estão representados na Figura II. 34.

A comparação dos voltamogramas das soluções preparadas com H_2O desionizada previamente desarejada e não desarejada mostra que a I_p da solução não desarejada é sistematicamente superior à I_p da solução desarejada, o que é inesperado.

Este facto é inesperado porque seria de prever que uma solução de As(III) preparada em H_2O desarejada não sofresse qualquer oxidação a As(V) e que a linha de base apresentasse menos ruído, pelo que a I_p deveria ser igual ou superior à de uma solução em que a H_2O não é desarejada, visto nesta estar presente algum oxigénio. Por estas razões pensou-se que a causa poderia ser uma contaminação do esguicho da H_2O não desarejada, esguicho que é utilizado na limpeza do vaso voltamétrico. Preparou-se as soluções directamente do reservatório da H_2O desionizada e o resultado manteve-se – note-se que quer a H_2O desarejada quer a não desarejada são provenientes do mesmo reservatório.

Tudo parece indicar que, realmente, as soluções não previamente desarejadas originam picos de I_p ligeiramente superiores às previamente desarejadas. Aliás, é curioso notar que nos voltamogramas dos brancos (Figura II. 34 **A** e **E**) verifica-se a presença de dois pequenos picos de impurezas (As(III) proveniente do HCl) no que foi preparado com H_2O desarejada enquanto no que foi preparado com H_2O não desarejada surge um só pico, o de E menos negativo.

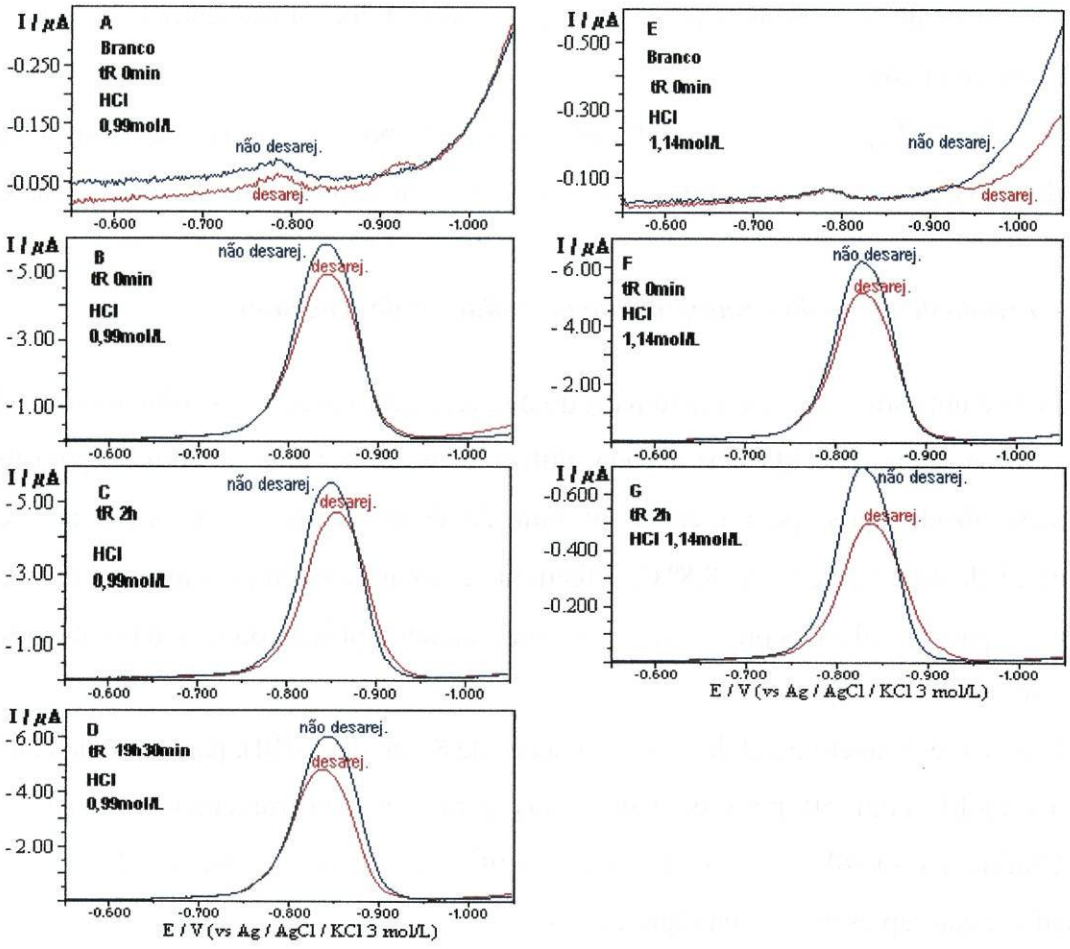


Figura II. 34 - Estudo do efeito do desarejamento da H_2O desionizada usada na preparação da solução. t_{argon}=10min, E_d=-0,37V, t_d=35s, t_{eq}=8s, f=300Hz, E_S=2mV, A=40mV, 8,0ppb As(III), T=21,0ºC, Stir 4, Drop 3; para os voltamogramas assinalados com *desarej.* (a vermelho) a solução padrão mãe de As(III), a solução mãe de Cu^{2+} e a H_2O desionizada foram previamente desarejadas com árgon, para os voltamogramas assinalados com *não desarej.* (a azul) a H_2O desionizada não foi previamente desarejada com árgon. Os tempos de reacção estão assinalados nas figuras. **A**, **B**, **C**, **D**: meio HCl 0,99mol/L / 50 ppm Cu^{2+}; **E**, **F**, **G**: meio HCl 1,14mol/L / 50 ppm Cu^{2+}.

3.2.5 - Estudo da repetibilidade e da reprodutibilidade

Repetibilidade

Na avaliação da repetibilidade efectuaram-se leituras consecutivas sobre a mesma solução, com um desarejamento de 5s entre cada leitura, para as condições $t_{desarej}$=10min, E_d=-0,38V, t_d=35s, t_{eq}=8s, f=300Hz, E_S=2mV, A=40mV, 8,0ppb As(III) em meio HCl 1,0 mol/L ou HCl 1,1 mol/L / 50 ppm Cu^{2+}, T=21,0ºC, *Stir* 4, *Drop* 3.

A repetibilidade foi testada sobre soluções em meio HCl 1,0 mol/L e 1,1 mol/L, preparadas com e sem desarejamento prévio das soluções reagente e solvente. Os resultados estão representados na Figura II. 35 e na Tabela II. 4.

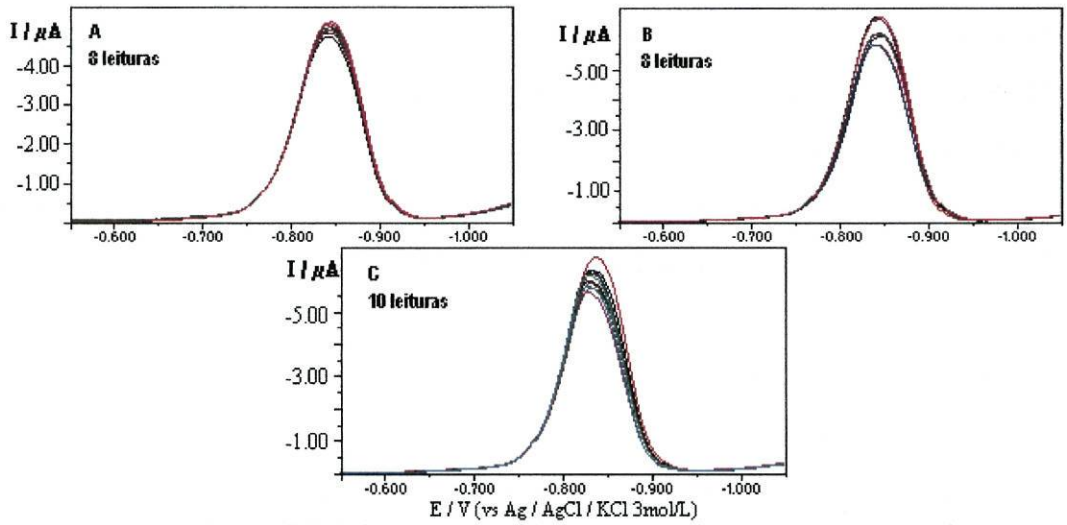


Figura II. 35 - Estudo da repetibilidade através de leituras consecutivas sobre a mesma solução. A solução padrão mãe de As(III) e a solução mãe de Cu^{2+} foram previamente desarejadas com árgon. **A**) meio HCl 1,0mol/L / 50 ppm Cu^{2+}, H_2O desionizada previamente desarejada com árgon; **B**) meio HCl 1,0mol/L / 50 ppm Cu^{2+}, H_2O desionizada não previamente desarejada com árgon; **C**) meio HCl 1,1mol/L / 50 ppm Cu^{2+}, H_2O desionizada previamente desarejada com árgon.

Tabela II. 4– Ensaios de repetibilidade da leitura para HCl 1,0 mol/L e HCl 1,1mol/L

	HCl 1,0 mol/L				**HCl 1,1 mol/L**	
	A) H_2O desarejada		**B)** H_2O não desarejada		**C)** H_2O desarejada	
	E_p / V	**$-I_p$ / µA**	**E_p / V**	**$-I_p$ / µA**	**E_p / V**	**$-I_p$ / µA**
	-0,844	4,813	-0,842	5,754	-0,832	5,798
	-0,844	4,813	-0,845	6,033	-0,830	5,913
	-0,844	4,745	-0,844	6,137	-0,834	5,669
	-0,844	4,627	-0,844	6,066	-0,828	5,556
	-0,844	4,982	-0,844	6,673	-0,836	6,207
	-0,844	4,885	-0,842	6,583	-0,832	6,123
	-0,842	4,882	-0,840	5,723	-0,832	6,229
	-0,844	5,025	-0,845	6,640	-0,836	6,620
	- - - -	- - - -	- - - -	- - - -	-0,832	6,074
	- - - -	- - - -	- - - -	- - - -	-0,830	5,738
n		**8**		**8**		**10**
Média	-0,844	**4,847**	-0,843	**6,201**	-0,832	**5,992**
DP	0,0007	0,13	0,002	0,39	0,003	0,32
DPR (%)	0,08	**2,6**	0,21	**6,2**	0,31	**5,3**

DP - desvio padrão associado à média
DPR (%) – desvio padrão relativo percentual

As leituras para as soluções preparadas com H_2O previamente desarejada mostram uma melhor repetibilidade do que as da solução preparada com H_2O sem desarejamento prévio, quer o meio seja HCl 1,0 mol/L quer seja 1,1 mol/L. O valor percentual do desvio padrão relativo (%DPR) foi da ordem dos 5% para o meio HCl 1,1 mol/L e inferiores a 3,0% para o meio HCl 1,0 mol/L, o que para concentrações inferiores a 50 ppb se podem considerar bons valores.

Para a solução preparada com H_2O não desarejada em meio HCl 1,0 mol/L, o DPR foi da ordem dos 6%, portanto, um pouco superior ao das soluções preparadas com H_2O desarejada. Será, no entanto, interessante notar que o valor médio mais elevado para I_p se obtém precisamente para este meio.

Concluindo, para soluções de As(III) preparadas com H_2O não desarejadas e em meio HCl 1,0 mol/L / 50 ppm Cu^{2+}, obtém-se a melhor sensibilidade embora com uma repetibilidade um pouco inferior à das soluções preparadas com H_2O desarejada. Aliás, já no ponto anterior ***3.2.4***, relativo ao estudo do efeito do desarejamento prévio das soluções sobre a qualidade do pico de As(III), se tinha verificado esta tendência de um ligeiro aumento na I_p para as soluções preparadas com H_2O não desarejada.

Reprodutibilidade

No estudo da reprodutibilidade preparam-se sete soluções de modo independente usando como condições químico-instrumentais $t_{desarej}$=10min, E_d=-0,38V, t_d=35s, t_{eq}=8s, f=300Hz, E_S=2mV, A=40mV, 8,0ppb As(III) em meio HCl 1,1 mol/L / 50 ppm Cu^{2+}, T=21,0°C, *Stir* 4, *Drop* 3. A solução mãe padrão de As(III) 1 ppm, a solução mãe de Cu^{2+} 2500 ppm e a H_2O desionizada foram previamente desarejadas e mantidas constantemente sob borbulhamento de árgon. Os resultados estão representados na Figura II. 36 e na Tabela II. 5.

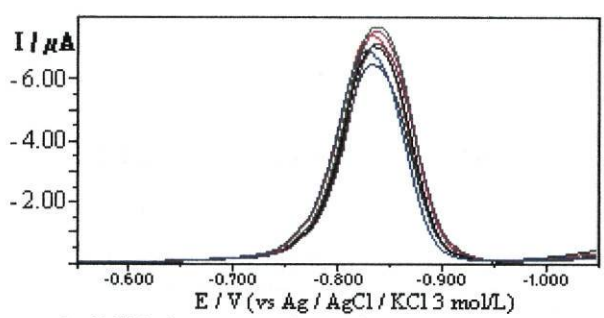


Figura II. 36 - Estudo da reprodutibilidade através de 7 leituras sobre 7 soluções independentes de 8,0 ppb As(III) em meio HCl 1,1mol/L / 50 ppm Cu^{2+}. A solução padrão mãe de As(III), a solução mãe de Cu^{2+} e a H_2O desionizada foram previamente desarejadas com árgon.

Tabela II. 5 - Reprodutibilidade para o meio HCl 1,1mol/L / 50ppm Cu^{2+}

	Ep / V	-Ip / μA
	-0,832	7,344
	-0,834	6,385
	-0,838	7,618
	-0,838	7,462
	-0,836	6,990
	-0,838	7,082
	-0,828	6,846
n		**7**
Média	-0,835	**7,104**
DP	0,004	0,42
DPR (%)	0,46	**5,9**

DP - desvio padrão associado à média
DPR (%) – desvio padrão relativo percentual

O desvio padrão relativo na I_p para estas sete soluções é de 5,9%, o que é perfeitamente aceitável para uma concentração de 8 ppb de As(III). No entanto, o facto do meio utilizado ser mais ácido do que o até aqui usado poderá implicar, como já se disse atrás, um tempo de desarejamento da solução na célula superior a 10min, mesmo sendo as soluções e H_2O desionizada utilizadas na preparação das soluções previamente desarejadas.

É de notar que o DPR% obtido para a reprodutibilidade é semelhante ao DPR% obtido anteriormente para a repetibilidade.

3.3 - Estudo da Estabilidade ao Longo do Tempo de uma Solução Padrão de As(III)

Um ponto importante relativamente à especiação iónica do arsénio consiste na capacidade de se recolher uma amostra e garantir que a razão natural As(III)/As(V) presente na água na altura da colheita se mantem até ao momento em que se efectua a análise no laboratório. Dado ser impossível efectuar a análise no local de recolha, devido a não se ter um equipamento voltamétrico transportável, isto implica que a amostra terá que ser colhida, transportada e, depois de chegar ao laboratório, poderá ainda ser sujeita a algum tempo de espera até poder ser analisada. Embora se tente que o tempo de espera no laboratório seja o menor possível, desde a data de colheita até à análise em laboratório decorrerá obrigatoriamente 1 ou dois dias.

Como se sabe, o As(III), embora seja uma espécie estável, tem tendência a sofrer oxidação por parte do O_2 atmosférico, passando ao estado de oxidação +5. Este facto pode levar a que no momento da determinação no laboratório desta espécie e, consequentemente, da espécie As(V), os valores obtidos não correspondam exactamente aos valores reais na amostra de água natural. É pois de extrema importância o estudo da estabilidade do As(III) que, além de permitir ter uma ideia sobre a velocidade de oxidação poderá, também, possibilitar a delineação de um método eficaz de recolha das amostras tendo em vista a conservação da razão natural das espécies As(III)/As(V).

3.3.1 - Com preservação ácida HCl 0,05 mol/L

Iniciaram-se os estudos sobre uma solução padrão de As(III) preservada com HCl ≈ 0,05 mol/L, em vez de se optar por estudos sobre soluções sem qualquer preservante (meio usual utilizado pelo Laboratório do IGM para preservação de colheitas de amostras de águas naturais para estudo de catiões metálicos vestigiários por EEO-ICP-GH (As, Sb, Se, Bi)).

A concentração da solução mãe padrão de As(III) foi de 1 ppm e a solução de trabalho de 100 ppb, ambas preservadas em meio HCl 0,05 mol/L. Esta solução de trabalho de 100 ppb de As(III) foi utilizada ao longo do tempo para o estudo da evolução da concentração da espécie. A leitura voltamétrica foi efectuada sobre uma solução de 4 ppb de As(III) preparada a partir da solução de trabalho 100 ppb, tendo sido sempre acompanhada pela leitura de uma outra solução da mesma concentração mas preparada no próprio dia (ou no dia anterior) da leitura, servindo esta última como solução de referência. Durante o tempo em que esteve sob estudo, a solução de 100 ppb de As(III) não foi sujeita a qualquer tratamento de preservação adicional (além dos 0,05 mol/L de HCl no momento em que foi preparada), mantendo-se no balão volumétrico em que foi preparada (100 mL), à temperatura ambiente, tendo o balão sido aberto numerosas vezes para preparação das soluções de leitura, portanto, implicando contactos vários com o ar. Os parâmetros instrumentais utilizados foram $t_{desarej}$=10min, E_d=-0,38V, t_d=35s, t_{eq}=8s, f=300Hz, E_S=2mV, A=40mV, T=21,0ºC, *Stir* 4, *Drop* 3, meio HCl 1,0 mol/L / 50 ppm Cu^{2+}.

Resultados e discussão

Os resultados obtidos estão representados na Figura II. 37 como a razão entre a intensidade de pico da solução em estudo e a da solução de referência, I_p^{Est} / I_p^{Ref}, em função do tempo decorrido após a preparação.

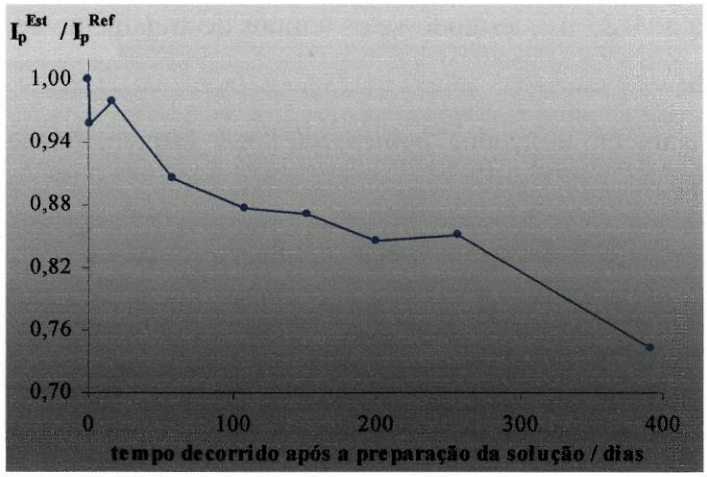


Figura II. 37 – Estudo sobre a estabilidade ao longo do tempo de uma solução padrão 100 ppb de As(III).

Como se pode observar na figura, a espécie As(III) apresenta uma estabilidade de quase 100% até cerca de um mês após a preparação; após cerca de dois meses verifica-se uma perda de cerca de 10% da espécie, verificando-se um decaimento contínuo mas pouco acentuado até cerca de 5 meses. Após estes 5 meses, parece haver um decaimento muito reduzido até, pelo menos, 7 meses após a preparação da solução. Mesmo após 7 meses, a perda de As(III) não é muito considerável, pois será da ordem dos 15%, atingindo cerca de 25% ao fim de cerca de 1 ano.

Pode-se concluir que, se uma solução padrão de As(III) for preparada em meio HCl 0,05 mol/L, poderá ser utilizada durante cerca de um mês sem haver perda significativa de As(III).

3.3.2 - Sem preservação ácida e sujeita a arejamento forçado

Com este ensaio pretendeu-se verificar por quanto tempo se mantém estável uma solução de As(III) quando sujeita a um arejamento intenso, por meio de uma bomba compressora, não tendo sido preservada com HCl 0,05 mol/L a solução em estudo de 20 ppb. Procedimento:

a) Preparou-se a solução mãe 1 ppm As(III) por diluição de 100 vezes da solução *stock* 1000 ppm, preservando-a em HCl 0,05 mol/L.

b) Preparou-se a solução de trabalho de 20 ppb de As(III), pipetando 5,00 ± 0,015 mL de solução mãe para balão volumétrico de 250 mL ± 0,15 mL, ajustando-se o volume com H_2O desionizada, sem qualquer adição de HCl como preservante.

c) Transferiu-se cerca de 20 mL desta solução para vários copos plásticos descartáveis de 25 mL e procedeu-se ao arejamento destas soluções, utilizando um compressor de ar a uma

pressão de cerca de 0,25 psi, testando-se os tempos de arejamento de 0 min, 5 min, 1 h 30 min, 24 h e 30 h.

d) O sistema de arejamento utilizado, "*home made*", está esquematizado na Figura II. 38.

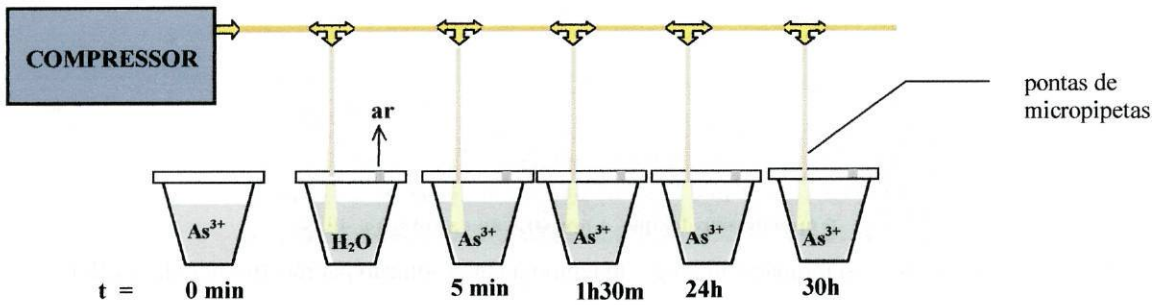


Figura II. 38– Esquema do sistema concebido para o arejamento de um mesmo volume de solução 20 ppb de As(III), para estudo da estabilidade desta espécie quando sujeita a um arejamento forçado.

Resultados e discussão

Na Figura II. 39 estão representados os voltamogramas obtidos, em **A**, e as respectivas I_p representadas graficamente em função do tempo de arejamento, em **B**.

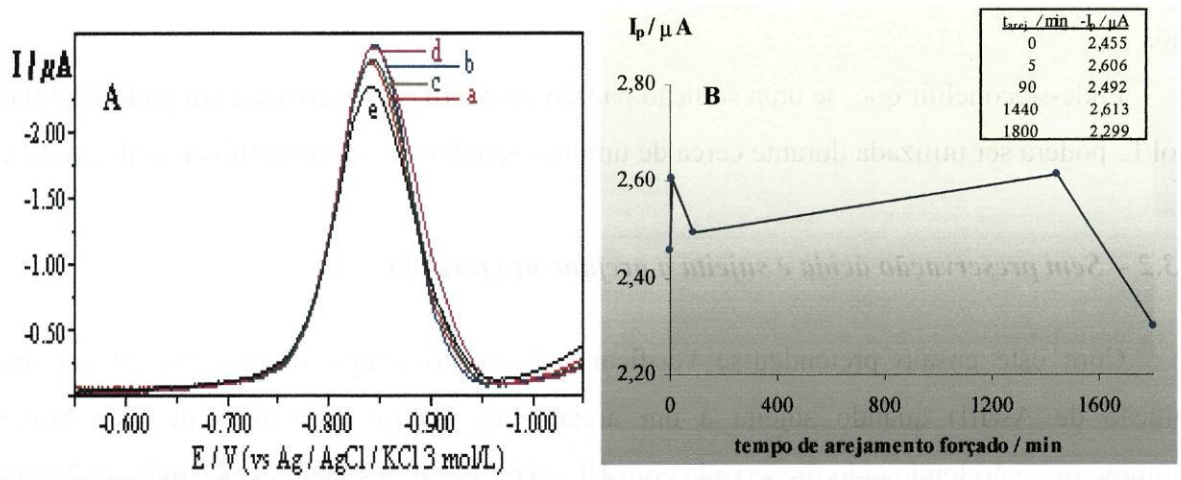


Figura II. 39 – Estudo do efeito do arejamento sobre soluções a 20 ppb de As(III), sem preservação ácida. **A)** Voltamogramas referentes a soluções de 8 ppb de As(III) cuja solução de trabalho 20ppb sofreu os seguintes tempos de arejamento: **a**) sem arejamento; **b**) 5 min; **c**) 1h30min; **d**) 24h; **e**) 30h. **B**) – Representação gráfica da I_p vs tempo de arejamento forçado.

Como se pode observar, até um tempo de arejamento **contínuo** de 1 dia (1440 min) não há variação significativa na I_p. Para 1 dia e 6 horas de arejamento (1800 min) verifica-se um ligeiro decréscimo na I_p, da ordem dos 6% relativamente ao valor da I_p para a solução não arejada (t = 0 min, Figura II. 39 B).

Nestes ensaios não se utilizou uma solução de referência, preparada no próprio dia da leitura e sem sofrer arejamento, de concentração idêntica à da solução de leitura em estudo.

Isto porque as leituras foram efectuadas num tempo muito curto (2 dias), não se esperando, assim, notar variações significativas na resposta do eléctrodo ou do sistema voltamétrico.

Concluindo, a espécie As(III) parece ser razoavelmente estável, mesmo se sujeita a um arejamento forçado e contínuo durante 1 dia, o que permite pensar que se uma amostra for analisada dentro de 1 dia após a colheita, não será de prever uma alteração significativa na razão natural As(III) / As(V). Contudo, dado uma amostra de água natural possuir uma matriz bem mais complexa do que as soluções padrão até aqui estudadas, esta *previsão* terá de ser sujeita a um estudo da estabilidade destas espécies de As nas amostras reais.

3.4 - Resumo das Condições Químicas e Instrumentais Optimizadas para a Determinação da Espécie As(III)

Na Tabela II. 6 apresentam-se as condições químicas e instrumentais que deram origem a picos de As(III) de maior intensidade e melhor forma, tendo em conta a interdependência dos parâmetros como |Cu(II)|, t_{ac} e E_d. Resumem-se, assim, o conjunto de parâmetros considerados optimizados com vista à determinação da espécie As(III) por voltametria de redissolução catódica com onda quadrada (*SWCSV*).

Tabela II. 6- Condições químicas e instrumentais optimizadas para a determinação da espécie As(III)

PARÂMETRO	VALOR
$t_{desarej}$	10 min
E_d	-0,38V a –0,45V
t_{eq}	8 s
E_s	2 mV
A	40 mV
f	300 Hz
zona de varrimento catódico	-0,45 a –1,0 V
|HCl|	1 mol/L
$\|Cu^{2+}\|$ e t_{ac} (parâmetros interdependentes)	30 ppm e 55 s 40 ppm e 38 s 50 ppm e 30 s
$V_{agitação}$	2000 rpm (posição 4 no *stand* VA663)
tamanho da gota de Hg	≈ 0,52 mm^2 (posição 3 no *stand* VA663)
$T_{célula}$	20 a 23 °C

Referem-se, seguidamente, alguns aspectos que foi possível verificar ao longo deste estudo:

- os melhores E_d e t_{ac} são ***operacionais***, pois a mudança do capilar de vidro do eléctrodo de Hg mostrou levar a mudanças de sensibilidade do método de tal modo que o par de condições (E_d; t_{ac}) teve que ser reavaliado de modo a se conseguir manter o valor da sensibilidade do método ao mesmo nível;
- o mesmo é válido se se mudar qualquer parte do eléctrodo multimodo, como a membrana que sustem a agulha e que promove a queda da gota de Hg ou mesmo a própria agulha;
- como seria de esperar, muitos dos parâmetros são interdependentes, principalmente o E_d, t_{ac} e concentração de Cu^{2+} no meio electrolítico, pelo que para que se atinja a intensidade de pico máxima a um dado potencial de deposição é necessário ter em conta a interdependência, principalmente, do par de parâmetros (concentração de Cu^{2+}; tempo de acumulação);
- o capilar de vidro do eléctrodo de Hg degrada-se ao fim de pouco tempo no meio electrolítico ácido HCl 1 mol/L, talvez devido à destruição da camada de silicone que recobre a ponta do capilar, originando resultados com grande variabilidade, ou pouca precisão, ao fim de cerca de um a dois meses de trabalho;
- o desarejamento da H_2O desionizada utilizada na preparação das soluções mãe e de leitura não origina picos de maior intensidade dos que se obtêm sem qualquer desarejamento prévio das soluções;
- inexplicavelmente, o facto da H_2O desionizada utilizada na preparação das soluções de leitura (a H_2O será o composto presente em maior volume) ser previamente desarejada não contribui para uma diminuição do tempo de desarejamento da solução na célula, o que implica que este último continua a ser o passo mais moroso na fase de análise;
- a estabilidade da espécie As(III) parece ser razoável, pelo menos para um espaço temporal de cerca de um mês.

3.5 - Estudo das Curvas de Calibração para As(III)

Procedeu-se ao estudo da forma da curva de calibração, com o objectivo de determinar a zona, ou zonas, de trabalho mais adequada(s) tendo em conta as concentrações de As(III) esperadas nas águas naturais e a possibilidade de obtenção de uma zona de comportamento linear. Para isso construíram-se curvas de calibração de As(III) sob várias condições

instrumentais, assim como se testaram vários modos de medir a I_p com base em diferentes tipos de definição da linha de base, testando-se ainda o modo automático de subtracção do branco (incorporado no *software* analítico do sistema AUTOLAB, que permite efectuar a subtracção entre dois voltamogramas).

3.5.1 - Procedimento experimental

a) Preparou-se 25 mL de solução branco (meio HCl 1 mol/L e 45 ou 50 ppm Cu(II)) que se transferiram para a célula voltamétrica.
b) Desarejou-se a solução durante 10 min, após os quais se fez o registo do voltamograma.
c) Sobre a solução anterior foi-se efectuando adições sucessivas de solução padrão de As(III) 100 ppb ou 10 ppm, desarejando-se 1 min entre cada adição de padrão e registando-se os respectivos voltamogramas.
d) Os parâmetros instrumentais foram os descritos na tabela III.5, à excepção dos parâmetros em estudo como o E_d, t_d, f e A. A concentração de Cu(II) no meio electrolítico foi, também, estudada usando-se concentrações de 56 e 45 ppm.

3.5.2 - Resultados e discussão

As alterações das condições operacionais relativamente aos valores tabelados (tabela III. 5) são mencionadas junto ao gráfico representativo da curva de calibração. As primeiras curvas de calibração representativas da variação da I_p com a concentração do As(III) tentaram abranger uma gama alargada de concentrações, entre cerca de 0,1 a 260 ppb, de modo a que fosse possível observar qual a tendência geral para a curva e quais as zonas de comportamento linear.

Na Figura II. 40 estão representadas três destas curvas: **A1** corresponde a uma gama de concentrações de zero a cerca de 260 ppb, tendo-se usado uma frequência de 100Hz e uma amplitude de 35mV; **B1** corresponde a uma gama de concentrações de zero a cerca de 100 ppb mas, agora, com uma frequência e amplitude superiores às de **A1** de, respectivamente, 300 Hz e 60 mV; **C1** corresponde a uma gama de concentrações de zero a cerca de 150 ppb, com uma frequência ainda superior à de **B1,** de 500 Hz.

Como se pode observar a tendência destas curvas de calibração é melhor descrita por uma equação do tipo quadrático. No entanto, é possível notar que existem zonas restritas da curva, dos zero até cerca de 80 ppb, que parecem apresentar um comportamento linear.

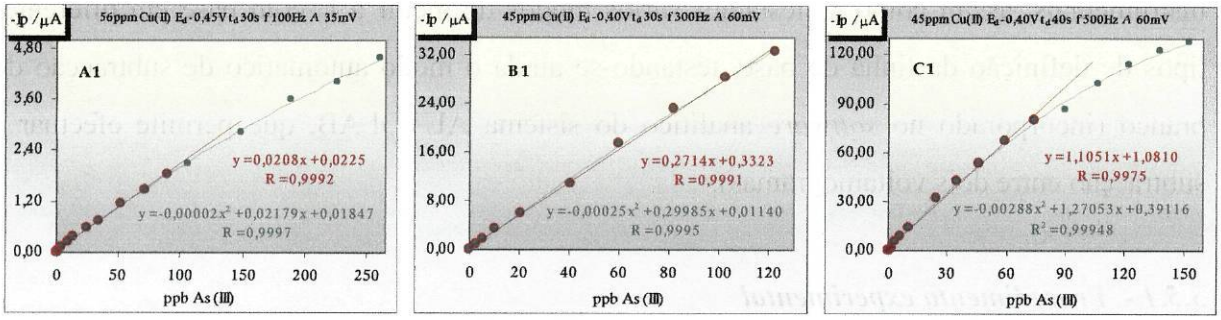


Figura II. 40– Curvas de calibração de As(III) para gamas de concentrações da ordem dos 0 a 260 ppb, em diferentes condições operacionais: **A1)** 56ppm Cu(II)/ E_d –0,45V/ t_d 30s/ *f* 100Hz/ *A* 35mV; **B1)** 45ppm Cu(II)/ E_d –0,40V/ t_d 30s/ *f* 300Hz/ *A* 60mV; **C1)** 45ppm Cu(II)/ E_d –0,40V/ t_d 40s/ *f* 500Hz/ *A* 60mV.

É de notar que na maioria das águas naturais o As(total) é inferior a cerca de 20 ppb, embora algumas apresentem concentrações superiores a esta. Não interessa, assim, utilizar uma gama de concentrações muito alargada, o que só levaria a resultados mais incertos, pelo que uma região de zero a cerca de 25 ppb, ou até mesmo 10 ppb, seria adequada como zona de trabalho. Assim sendo e utilizando os dados das curvas anteriores, restringiu-se a gama de concentrações até 25 ppb e verificou-se que o comportamento destas curvas mais restritas era linear (Figura II. 41).

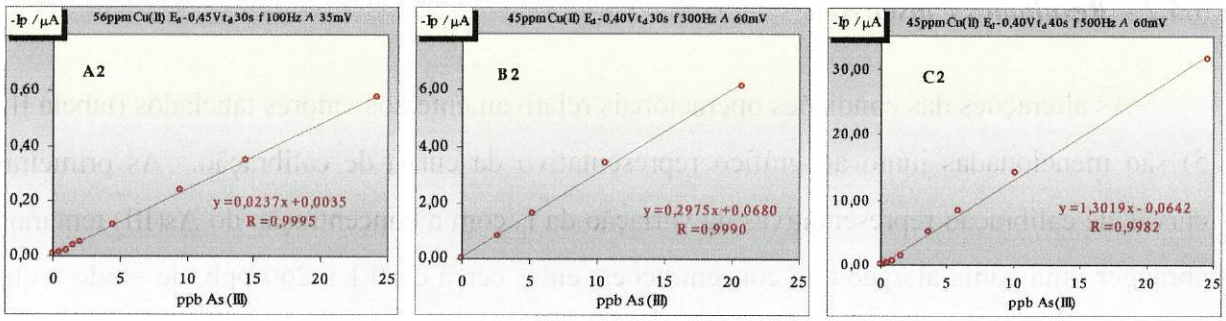


Figura II. 41 – Curvas de calibração de As(III) para gamas de concentrações mais restritas, com comportamento linear, em diferentes condições operacionais: **A2)** 56ppm Cu(II)/ E_d –0,45V/ t_d 30s/ *f* 100Hz/ *A* 35mV; **B2)** 45ppm Cu(II)/ E_d –0,40V/ t_d 30s/ *f* 300Hz/ *A* 60mV; **C2)** 45ppm Cu(II)/ E_d –0,40V/ t_d 40s/ *f* 500Hz/ *A* 60mV.

Destes ensaios é também possível verificar que para a aplicação de frequências elevadas o grau de curvatura é superior e, consequentemente, a zona de linearidade mais restringida, ou seja, o comportamento não é linear para concentrações mais baixas.

Será interessante observar-se o que se passa na zona das concentrações mais baixas, ou seja, até cerca de 5 ppb (Figura II. 42). Mesmo para esta zona tão restrita de concentração se verifica um comportamento linear até cerca de 5 ppb quando a frequência de onda aplicada é de 100 Hz, mas para a frequência de 500 Hz a zona de linearidade reduz-se para cerca de 1 ppb de As(III).

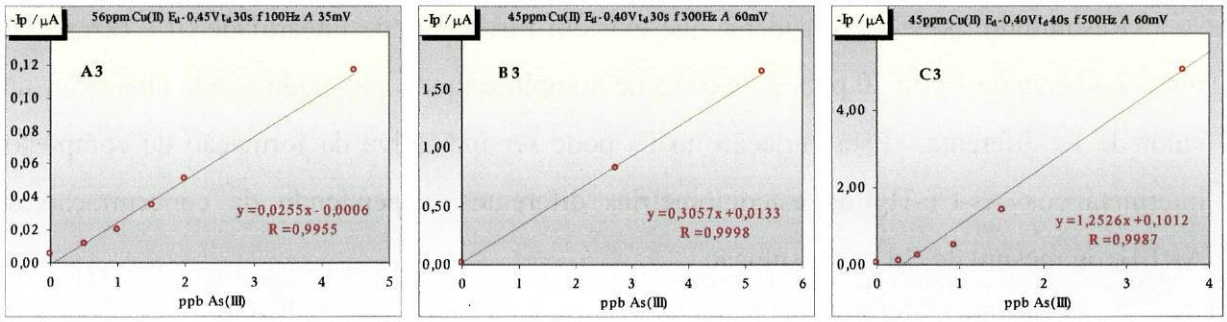


Figura II. 42 – Curvas de calibração de As(III) para gamas de concentrações muito restritas, em diferentes condições operacionais: **A2)** 56ppm Cu(II)/ E_d –0,45V/ t_d 30s/ *f* 100Hz/ *A* 35mV; **B2)** 45ppm Cu(II)/ E_d –0,40V/ t_d 30s/ *f* 300Hz/ *A* 60mV; **C2)** 45ppm Cu(II)/ E_d –0,40V/ t_d 40s/ *f* 500Hz/ *A* 60mV.

Representou-se ainda, graficamente (Figura II. 43), a variação do E_p com a concentração de As(III).

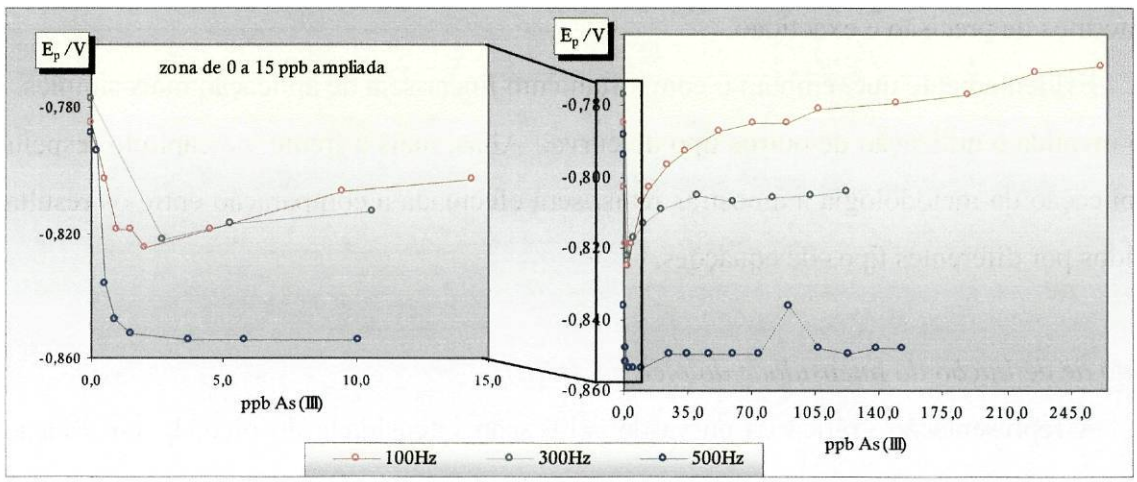


Figura II. 43 – Representação gráfica da variação do E_p com a concentração de As(III) para os três valores de frequência de 100, 300 e 500 Hz.

Observando o modo como o E_p varia com a concentração de As(III), verifica-se que até cerca de 2 ppb há um deslocamento acentuado do E_p para valores de potencial mais negativos, sendo a variação mais brusca para as frequências mais elevadas. Para as concentrações de 2 a cerca de 15 ppb o E_p mantém-se sensivelmente constante para qualquer uma das três frequências. Volta a verificar-se um deslocamento, mais suave, para potenciais menos negativos para as concentrações entre 15 e cerca de 20 ppb para 500 Hz, entre 15 e cerca de 40 ppb para 300 Hz e entre 15 e cerca de 50 ppb para 100Hz. Acima destas concentrações o E_p mantém-se sensivelmente ao mesmo valor, excepto para a frequência mais baixa, 100 Hz, em que se verifica um deslocamento contínuo, embora suave, para valores de potencial menos negativos.

Resumindo, pode-se considerar que existem três zonas de linearidade (0 a cerca de 2 ppb; 2 a cerca de 15 ou 20 ppb, 20 a cerca de 80 ppb) estando associada a cada uma delas um valor de E_p diferente. Esta variação no E_p pode ser indicativa da formação de compostos intermetálicos As-Cu-Hg de estequiometrias diferentes, dependendo da concentração de As(III), ou mesmo de Cu^{2+}, em solução.

A conclusão mais importante deste estudo é de que é possível definir uma zona de trabalho da curva de calibração com características lineares, entre "zero" e 20 ppb de As(III). Por outro lado, a aplicação de frequências muito elevadas embora aumentem a sensibilidade do método, restringem grandemente a zona de linearidade, pelo que é de adoptar frequências mais baixas, entre os 100 e 300 Hz.

Para águas cuja concentração de As(total) seja inferior a 5 ppb, seria mais adequado usar-se uma recta mais restrita, até 5 ppb, dado que se melhorará a qualidade dos resultados em termos de precisão e exactidão.

Evidentemente que, embora o comportamento linear seja de aplicação mais simples, isto não invalida a utilização de outros tipo de curva. Aliás, mais à frente, no capítulo respeitante à aplicação da metodologia a amostras reais, será efectuada a comparação entre os resultados obtidos por diferentes tipos de equações.

Modo de definição da intensidade do pico de As(III)

A representação gráfica da curva de calibração intensidade do pico, I_p, em função da concentração de As(III) poderá ser efectuada quer através da altura de pico quer através da sua área. Para verificar qual dos dois modos seria o que originaria curvas de melhor linearidade, representaram-se graficamente ambos os tipos de funções na Figura II. 44, tendo-se utilizado As(III) numa gama de concentrações de 0,20 a 10 ppb.

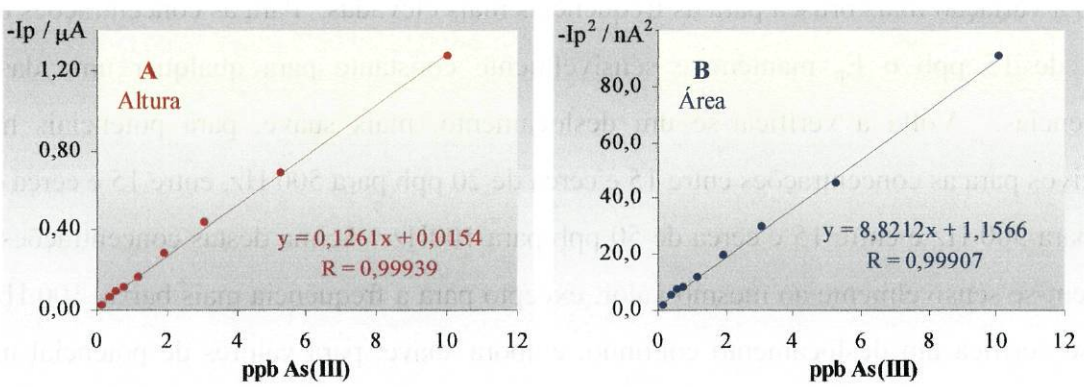
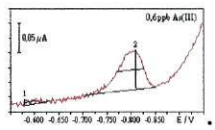
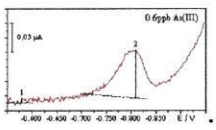
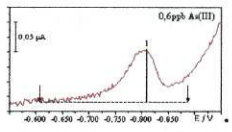


Figura II. 44 – Representação gráfica da **(A)** altura de pico e da **(B)** área de pico em função da concentração de As(III).

Como se pode observar, o grau de linearidade é semelhante para ambas as curvas, parecendo ser ligeiramente melhor e mais sensível para a altura de pico em função da concentração. Optou-se assim por utilizar a altura de pico para a quantificação de As(III), dado ser, também, o método mais adoptado na literatura.

Para a medição da altura de pico é necessário definir a linha de base relativamente à qual será medida a altura do pico. Surgem várias hipóteses de definir essa linha de base que constam no *software* analítico do sistema AUTOLAB. Um deles, que será referido a partir de agora como *método 1*, é o modo automático (*Peak Search: Automatic / Linear Baseline*) em que são definidos dois pontos, um na linha de base à esquerda do pico e outro na linha de base à direita do pico, e em que é traçada uma tangente a estes dois pontos definindo uma recta relativamente à qual será medida a altura de pico:  . Outro modo, que será referido a partir de agora como *método 2*, aconselhado pelo fabricante [88], é aquele que é definido pela recta tangente só ao primeiro ponto (*Peak Search: Automatic / Linear Front Baseline*), ou seja, o que se situa à esquerda do pico, onde geralmente a linha de base não apresenta uma subida tão acentuada como a que surge à direita do pico:  . Estes dois métodos foram testados mas verificou-se que ambos ignoravam os picos de menor intensidade, como por exemplo 0,20 ppb de As(III), mesmo se se alterasse a especificação dos dois parâmetros relativos à altura e largura mínimas a partir das quais o aparelho detecta uma variação na linha de base e a identifica como um pico. Mais grave foi o facto de se verificar que por vezes a definição dos pontos não era correcta, ou seja, os pontos eram colocados em zonas que ainda se poderiam considerar parte do pico e não linha de base. Por outro lado, o *método 1* dependia grandemente da forma da linha de base à direita do pico e esta por vezes apresentava uma subida acentuada que poderia ser variável ao longo do tempo. Testou-se, então, o modo semi-manual, que será referido a partir de agora como *método 3*, que se baseia um pouco na mesma filosofia do *método 2*, ou seja, na definição do ponto da linha de base onde esta é mais paralela ao eixo dos *xx* (eixo dos potenciais de "varrimento") e de menor intensidade, portanto, à esquerda do pico, e também no facto de que teoricamente as linhas de base em ambos os lados do pico deveriam situar-se ao mesmo nível. Portanto e contrariamente ao *método 2*, é o utilizador que define a colocação do primeiro ponto de linha de base à esquerda do pico e, posteriormente, um segundo ponto à direita do pico que deverá

situar-se à mesma altura do primeiro, de modo a originarem uma recta paralela ao eixo dos *xx* a partir da qual será medida a altura do pico: 

. Na Figura II. 45 ilustram-se as curvas de calibração obtidas pelos *métodos 1* e *3*, em que se verifica grande semelhança entre ambas, parecendo que o *método 1* origina uma recta com uma linearidade ligeiramente melhor mas não permitindo a identificação automática do pico de 0,20 ppb de As(III), como já se tinha dito. Aliás, quanto mais acentuada for a subida da linha de base à direita do pico menor será a sensibilidade do método, visto que os picos de menor intensidade deixarão de apresentar uma *forma de pico* bem definida.

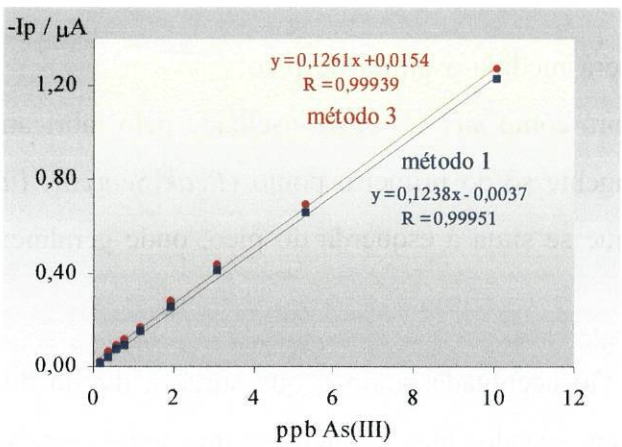


Figura II. 45 – Curvas de calibração obtidas pelo *método 1* (■) automático (2 pontos de linha de base / método da tangente, ver texto acima para mais detalhes) e pelo método 3 (●) semi-automático (2 pontos de linha de base situados à mesma altura e definidos pelo utilizador/ método da recta paralela ao eixo dos *xx* – ver texto acima para mais detalhes).

Resulta assim de que o método adoptado para medição da altura de pico será o *método 3*, em que o utilizador define os pontos de linha de base pressupondo que o pico deverá, teoricamente, apresentar linhas de base idênticas à esquerda e direita do pico.

Uma outra possibilidade, especialmente útil quando se pretende obter limites de detecção o mais baixos possíveis, é a subtracção do voltamograma referente ao branco. O *software* analítico do sistema AUTOLAB permite a subtracção entre dois voltamogramas, o que dá a possibilidade de subtrair o voltamograma da solução branco (neste caso, corresponde ao meio electrolítico HCl 1 mol/L e 50 ppm Cu(II)) aos voltamogramas referentes às soluções padrão ou amostra. Esta possibilidade de tratamento de dados pode, à partida, ajudar a aumentar o nível de detecção do método, permitindo que voltamogramas de soluções de baixa concentração em As(III) (< 0,5 ppb) se apresentem com uma maior definição.

Para verificar qual a melhoria introduzida pela subtracção do voltamograma do branco utilizou-se a curva de calibração do ponto anterior (Figura II. 45) e representou-se graficamente a I_p calculada pelo *método 3* descrito nesse ponto, antes (**curva 1**) e após (**curva 2**) a subtracção do branco (Figura II. 46).

Como se pode observar, as curvas são praticamente coincidentes, no entanto, a curva que apresenta uma ordenada na origem menor é, como seria de esperar, a correspondente à subtracção do branco, o que significa que realmente será possível detectar concentrações um pouco inferiores às do método sem subtracção do branco.

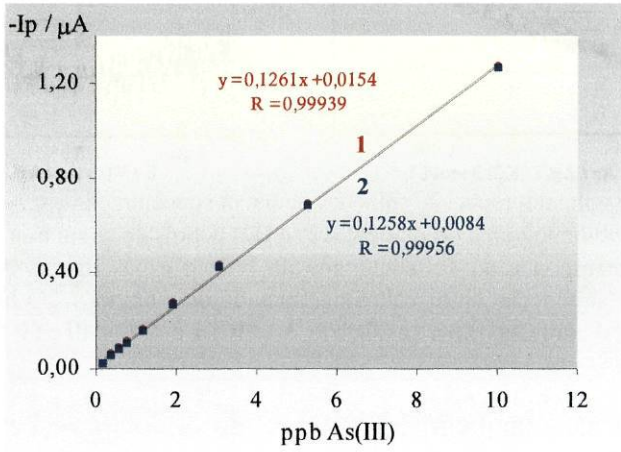


Figura II. 46– Curvas de calibração para As(III) em meio HCl 1 mol/L e 50 ppm Cu(II) obtidas: **1)** sem subtracção do voltamograma do branco (●); **2)** com subtracção do voltamograma do branco (■).

Apresenta-se, agora, a Figura II. 47 em que se coloca lado a lado os voltamogramas para soluções de baixa concentração em As(III) sem subtracção (**A1** e **B1**) e com subtracção (**A2** e **B2**) dos voltamogramas do branco. Note-se que o branco, ***b***, apresentado em **A2** e **B2** é o resultado da subtracção entre voltamogramas de dois brancos distintos, pois se a subtracção fosse efectuada com o voltamograma do mesmo branco obter-se-ia, logicamente, uma recta paralela ao eixo dos *xx*. Com isto pretende-se também avaliar a qualidade do branco.

Como se pode observar, a subtracção do voltamograma do branco lineariza um pouco a linha de base, permitindo que a forma do pico seja melhor definida e, consequentemente, facilitando a localização dos pontos de linha de base necessários para a medição da altura do pico. Embora para uma solução 0,20 ppb em As(III) a definição do pico, sem subtracção do branco, seja suficiente para medir com razoável precisão a altura do pico, o mesmo não acontece para uma solução 0,12 ppb em As(III). Mesmo para as soluções de 0,20 ppb nem sempre se obtêm picos tão bem definidos como os aqui apresentados, dependo muito da qualidade do branco – por vezes a linha de base à direita do pico (zona de E mais negativo)

sobe mais acentuadamente, o que dificulta a detecção dos picos inferiores a 0,40 ppb de As(III).

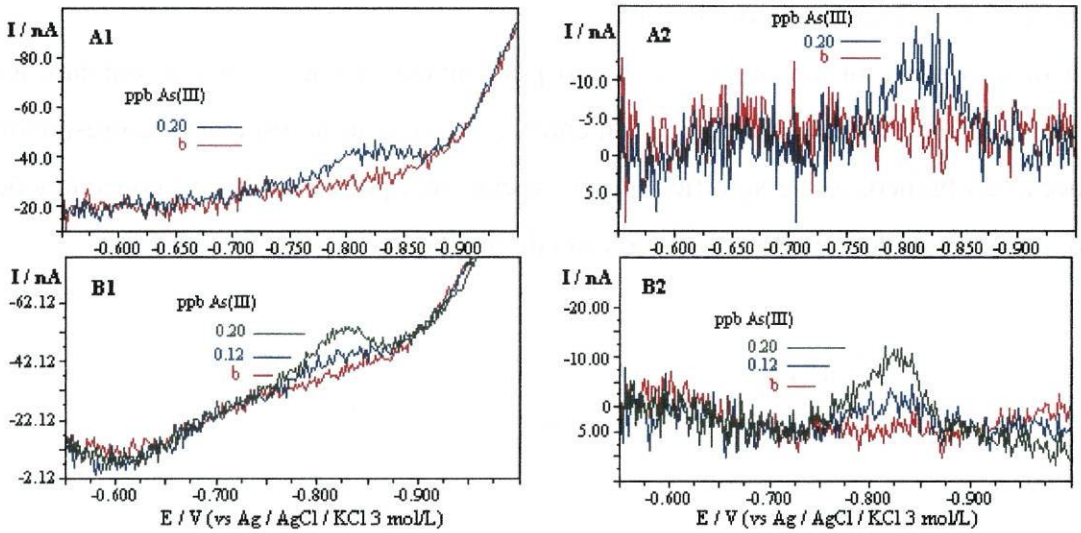


Figura II. 47 – Aspecto dos voltamogramas de soluções de baixa concentração em As(III) (0,12 e 0,20 ppb): **A1**) e **B1**) antes de se subtrair o voltamograma do branco; **A2**) e **B2**) depois de se subtrair o voltamograma do branco. Nas figuras **A1** e **B1**, ***b*** corresponde ao voltamograma do branco e nas figuras **A2** e **B2**, ***b*** corresponde ao voltamograma resultante da subtracção entre voltamogramas de dois brancos. O branco corresponde ao meio electrolítico HCl 1 mol/L e 50 ppm Cu(II) para as figuras **A** e HCl 1 mol/L e 40 ppm Cu(II) para as figuras **B**.

Estes resultados são também indicativos do valor a esperar para o limite de quantificação para esta metodologia: deverá ser da ordem dos 0,2 ppb de As(III).

Para concentrações superiores a 1 ppb de As(III) a subtracção do branco não traz melhorias muito significativas em termos de definição do pico e medição da sua altura, pelo que não há necessidade de utilizar este modo, mais demorado.

3.5.3 - Determinação dos limites de detecção e quantificação

O método usual adoptado pelo Laboratório do IGM para cálculo dos limites de detecção (*LD*) e quantificação (*LQ*) é uma adaptação do preconizado por Miller & Miller [89] em que o *LD* é definido como o valor médio da ordenada na origem (estimativa do valor do branco) mais **três** vezes o desvio padrão associado à média, $\boldsymbol{LD = b + 3s_b}$, e o *LQ* como o valor médio da ordenada na origem mais **dez** vezes o desvio padrão associado à média, $\boldsymbol{LQ = b + 10s_b}$, usando-se no mínimo dez rectas obtidas em dias diferentes. Este é um método mais realista para obtenção de um valor de *branco* pois abrange todo o tipo de erros aleatórios visto utilizar-se rectas obtidas em diferentes dias (soluções de calibração diferentes, ruído do aparelho diferente, capilares de vidro do eléctrodo de trabalho diferentes, condições ambientais diferentes). É necessário ter em conta que os *LD* e *LQ* acima referidos são dados

em valores de *intensidade* de pico, dado que as curvas de calibração são do tipo $I_p = b + d$ x |As(III)|, sendo b a ordenada na origem média e d o declive médio. Fazendo uso da equação média da recta, eles deverão ser convertidos em valores de concentração resultando as seguintes equações, cujas unidades de concentração serão *ppb*:

$$|LD_{ppb}| = 3\, s_b / d \qquad |LQ_{ppb}| = 10\, s_b / d \ .$$

No caso particular desta metodologia voltamétrica para determinação do As(III) seria muito difícil medir o valor do branco, visto não existir um pico cuja altura ou área fosse mensurável. Assim sendo, o uso da ordenada na origem da recta de calibração obvia este problema e torna possível a estimativa de um valor de *branco*.

Surge agora um problema relativo à selecção da zona linear da recta a utilizar para cálculo do *LD* e do *LQ*. Como já foi dito, existem duas zonas distintas de linearidade: uma de 0 a cerca de 2 ppb e outra de 2 a 12 ppb de As(III). Dado que para as concentrações inferiores a 2 ppb se usará a recta da gama das baixas concentrações e dado que o limite de detecção pressupõe a estimativa do valor de concentração mais baixo que é possível detectar pela metodologia em causa, pensa-se que será correcto utilizar a zona de linearidade entre 0 e 2 ppb para cálculo desse limite. Evidentemente que se poderá calcular um outro *LD* para a zona linear de mais alta concentração à qual corresponderá, forçosamente, um *LD* mais elevado.

Na Tabela II. 7 estão calculados os limites de detecção e quantificação com base em nove curvas de calibração.

Tabela II.7 – Estimativa dos limites de detecção, *LD*, e de quantificação, *LQ*, para a metodologia de determinação do As(III) (t_d = 40s) com base nos valores médios dos parâmetros das curvas de calibração [89].

ZONA LINEAR	CORRELAÇÃO R	ORDENADA NA ORIGEM b / µA	DECLIVE d / (µA/ppb)
	0,99897	$6{,}660\times10^{-3}$	$1{,}197\times10^{-1}$
	0,99945	$1{,}900\times10^{-4}$	$1{,}293\times10^{-1}$
	0,99996	$9{,}800\times10^{-4}$	$1{,}099\times10^{-1}$
	0,99824	$-2{,}320\times10^{-3}$	$1{,}433\times10^{-1}$
0,12 a 2 ppb	0,99943	$-9{,}790\times10^{-3}$	$1{,}224\times10^{-1}$
	0,99945	$7{,}210\times10^{-3}$	$1{,}207\times10^{-1}$
	0,99836	$-5{,}040\times10^{-3}$	$1{,}365\times10^{-1}$
	0,99817	$-1{,}907\times10^{-2}$	$1{,}963\times10^{-1}$
	0,99981	$-1{,}566\times10^{-2}$	$1{,}827\times10^{-1}$
n		9	
média	0,99909	$-4{,}093\times10^{-3}$	$1{,}401\times10^{-1}$
DP = s	0,0007	$9{,}234\times10^{-3}$	$3{,}0\times10^{-2}$
$\|LD\|$		**0,20 ppb As(III)**	
$\|LQ\|$		**0,66 ppb As(III)**	

Evidentemente que o número de rectas é estatisticamente insuficiente para o cálculo seguro destes limites (não se consideraram as rectas que foram obtidas com diferentes parâmetros instrumentais) mas permitem obter uma estimativa razoável desses valores.

Se se utilizar o método da leitura de, pelo menos, dez soluções de baixa concentração em As(III) para determinação dos limites *LD* e *LQ* (a solução branco não poderá ser utilizada uma vez que não origina qualquer pico) obtêm-se os valores apresentados na Tabela II. 8, a partir dos quais também é possível estimar a incerteza do método assim como estimar os *LD* e *LQ*.

Tabela II. 8 - Estimativa dos limites de detecção, *LD*, e de quantificação, *LQ*, para a metodologia de determinação do As(III) (t_d = 40s) com base nos valores dos desvios padrão associados à média da concentração de soluções de As(III) de baixa concentração [43].

	sem subtracção do branco		***com subtracção do branco***		
ZONA LINEAR	**ppb As(III) 0,20**	**ppb As(III) 0,40**	**ppb As(III) 0,12**	**ppb As(III) 0,20**	**ppb As(III) 0,40**
	0,19	0,33	0,12	0,16	0,34
	0,19	0,37	0,07	0,16	0,32
	0,18	0,36	0,13	0,15	0,37
	0,19	0,37	0,14	0,18	0,38
0,12 a 2 ppb	0,19	0,36	0,14	0,19	0,38
	0,20	0,36	0,15	0,19	0,37
	0,19	0,40	0,13	0,22	0,35
	0,22	0,37		0,18	0,34
	0,20	0,36		0,20	0,32
	0,17	0,33		0,19	0,42
	0,19	0,35		0,20	0,41
	0,18	0,36			0,43
n	12	12	7	11	12
média	**0,19**	**0,36**	**0,13**	**0,18**	**0,37**
DP = *s*	0,012	0,019	0,026	0,021	0,037
***t* (95%, n-1)**	2,2010	2,2010	2,4469	2,2281	2,2010
Incerteza (95%) = *t* x *s*	**± 0,03**	**± 0,04**	**± 0,06**	**± 0,05**	**± 0,08**
**| *LD*	= 3 *s***	**0,04**	**0,06**	**0,08**	**0,06**	**0,11**
**| *LQ*	= 10 *s***	**0,12**	**0,19**	**0,26**	**0,21**	**0,37**

Dois métodos são utilizados na literatura para estimativa destes limites, tendo-se calculado os valores apresentados na Tabela II. 8 pelo método que se descreve a seguir na alínea **1)**, dado ser o método mais utilizado e referenciado na literatura:

1) três vezes (cálculo do *LD*) ou dez vezes (cálculo do *LQ*) o desvio padrão, DP, (em unidades de ***concentração***) associado à média das determinações repetidas sobre a solução padrão de concentração mais baixa [43] ou sobre uma amostra real [44, 60] (número de determinações variável de autor para autor): ***LD* = 3 DP** e ***LQ* = 10 DP.**

2) três vezes o desvio padrão, DP, (em unidades de ***intensidade***) associado à média das determinações repetidas sobre a solução padrão seleccionada para o efeito (número de determinações variável de autor para autor, assim como a concentração da solução padrão) sobre o declive da recta, *d*, utilizada [59]: ***LD* = 3 DP / *d*** e ***LQ* = 10 DP / *d*.** Este método é perfeitamente equivalente ao da alínea **1)**, visto que DP/d corresponde à conversão de unidades de intensidade em unidades de concentração.

3) *t* de Student (para n-1 graus de liberdade e um grau de confiança de 95% ou 99%) vezes o desvio padrão associado a **n** determinações (geralmente, n = 10) sobre uma solução de concentração 2 a 5 vezes o *LD* estimado [90].

Como se pode observar, o *LQ* é um pouco dependente da concentração da solução padrão utilizada para a determinação, no entanto, um valor entre 0,20 a 0,40 ppb será perfeitamente aceitável, até porque já foram possíveis leituras de soluções padrão de 0,20 ppb e 0,12 ppb!

3.6 - Estudo de Interferentes no Método de Determinação de As(III)

As espécies que formam quer a componente maioritária quer a vestigiária da matriz das águas podem dar origem a interferências químicas na determinação do As(III), ou porque originam picos que se podem sobrepor parcial ou totalmente ao pico de As(III), ou porque podem complexar a espécie electroactiva provocando um abaixamento, ou aumento, da intensidade do pico. É importante saber qual o efeito destas espécies sobre o pico de As(III) para que se possa delinear um modo de actuação que permita eliminar ou, pelo menos, minimizar o seu efeito interferente.

As espécies que formam a matriz maioritária das águas são, no que respeita à parte catiónica, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+}, K^{+}, Li^{+}, Si^{4+}, NH_4^{+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Sr^{2+} e no que respeita à parte aniónica, SO_4^{2-}, F^{-}, Cl^{-}, HCO_3^{-}, PO_4^{3-}, HS^{-}, $S_2O_3^{2-}$, NO_3^{-} e NO_2^{-}. Evidentemente que, dependendo do tipo de água, algumas destas espécies poderão ou não estar presentes e poderão, por vezes, ocorrer em concentrações tais que devam ser consideradas espécies vestigiárias (por exemplo, Fe^{2+}, Mn^{2+}, NO_2^{-}, F^{-}). Para o caso, não é muito importante porque o estudo sobre a componente vestigiária irá, também, ser efectuado.

Como componente vestigiária das águas naturais pode-se referir os iões Ag^{+}, Al^{3+}, As^{3+}/As^{5+}, B^{3+}, Ba^{2+}, Be^{2+}, Bi^{3+}/Bi^{5+}, Cd^{2+}, Co^{2+}, Cr^{3+}/Cr^{6+}, Cu^{2+}, Ge^{4+}, Hg^{2+}, Pb^{2+}, Mo^{6+}, Ni^{2+}, Sb^{3+}/Sb^{5+}, Se^{4+}/Se^{6+}, Sn^{4+}, V^{5+} e Zn^{2+}.

Antes de se avançar para o estudo experimental, efectuou-se uma selecção dos valores máximos de ocorrência de algumas destas espécies nas águas naturais (Tabela II. 9), com base nos numerosos dados de análise, obtidos ao longo de vários anos, do Laboratório do IGM. Estes valores serviram de guia, ou limite, à quantidade de interferente a testar.

Tabela II. 9 - Valores máximos de algumas espécies presentes nas águas naturais

ião	ppm	ião	ppm	ião	ppb
Ca^{2+}	240	SO_4^{2-}	1600	Al^{3+}	200
Mg^{2+}	61 / 180 [a]	PO_4^{3-}	4	Zn^{2+}	500
Na^{+}	1500	F^{-}	25	As(total)	200
K^{+}	115	Cl^{-}	210 / 1560 [b]	Bi(total)	5
Li^{+}	8	HCO_3^{-}	4900	Sb(total)	10
Si^{4+}	45	S^{2-}	26	Se(total)	5
NH_4^{+}	4	$S_2O_3^{2-}$	2	Sn(total)	5
Mn^{2+}	2	NO_3^{-}	5	Ge(total)	5 (?)
Fe^{2+}	16	NO_2^{-}	0,02	----	----

Notas: **a** - o valor de 180 ppm de Mg^{2+} corresponde a uma única água; para a globalidade das águas naturais o valor máximo é de 61 ppm. **b** - o valor de 1560 ppm corresponde ao valor máximo de Cl^{-} presente no conjunto das águas cloretadas da orla costeira; para a restante maioria das águas naturais o valor máximo é de 210 ppm.

3.6.1 - Procedimento experimental

O procedimento base para o estudo de interferências consistiu em preparar uma solução padrão de As(III) 8 ppb em meio HCl 1mol/L / 35 ppm Cu^{2+} e, posteriormente, fazer adições sucessivas da solução da espécie em estudo como possível interferente. Para cada espécie foi preparada uma nova solução de As(III), ou seja, este estudo foi efectuado sobre cada espécie separadamente, não se contabilizando, assim, possíveis efeitos interferentes quando estão presentes várias espécies ao mesmo tempo. As soluções *stock* foram, na generalidade, de 1000 ppm, em meio HCl 0,5*M* ou HNO_3 0,5*M*, MERCK ou RIEDEL. Para o caso do Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+}, HCO_3^{-} e $S_2O_3^{2-}$, NO_3^{-} usaram-se soluções mais concentradas preparadas a partir de ampolas Fixanal da RIEDEL cujas concentrações foram, respectivamente, 50000, 10000, 10000, 379 e 561 ppm. Os parâmetros instrumentais voltamétricos utilizados são os que constam na Tabela II. 6, com E_d de -0,40V e t_{ac} de 38s.

3.6.2 - Resultados e discussão

Em anexo **(ANEXO 1)** estão representados os voltamogramas obtidos para as espécies que compõem a matriz maioritária e parte da matriz vestigiária das águas naturais, estudadas como possíveis interferentes sobre o pico de As(III). Como já se disse anteriormente, este estudo foi efectuado sobre cada espécie separadamente, não permitindo verificar possíveis efeitos interferentes por interactuação de duas ou mais espécies sobre o pico de As(III). No entanto, permite determinar quais as espécies que por si só levam a uma deterioração deste pico, ou porque diminuem ou aumentam a I_p relativamente ao valor esperado, ou porque fazem desaparecer por completo o pico analítico, ou porque levam ao aparecimento de outros picos que se lhe sobrepõem parcial ou totalmente. É de salientar, também, que a gama de concentração estudada dos possíveis interferentes tentou abranger as concentrações máximas com que estas espécies surgem, normalmente, nas águas naturais não poluídas.

Relativamente ao estudo sobre possíveis espécies interferentes sobre o pico de As(III), pode-se dizer que muitas das flutuações observadas (descidas e subidas de intensidade do pico de As(III) com a adição sucessiva da espécie "interferente") são de carácter instrumental, dado se terem verificado estas variações em leituras consecutivas sobre a mesma solução. Atribui-se como causa principal desta variabilidade na resposta do eléctrodo de Hg as más condições físicas da ponta do capilar de vidro, provavelmente devido ao ataque do revestimento de silicone resultante da forte acidez do meio electrolítico ($pH \approx 0$).

Relativamente às concentrações mais elevadas do "interferente" é de admitir que haja uma pequena diminuição da I_p, atribuível a um efeito de diluição na concentração de As(III) em solução por aumento do volume total de solução devido à adição contínua da solução "interferente".

Espécies não interferentes

Passando, agora, à discussão dos resultados, verificou-se que a grande maioria dos iões que constituem a matriz maioritária das águas, assim como grande parte dos da matriz vestigiária, não parecem interferir no pico do As(III), nomeadamente, os iões Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+}, K^{+}, Li^{+}, Si^{4+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Sr^{2+}, NH_4^{+}, Al^{3+}, Ge^{4+} e Pb^{2+}, SO_4^{2-}, F^{-}, PO_4^{3-} e NO_2^{-}. O efeito da adição destas espécies pode ser observado na Figura II. 48. Quanto à variação do E_p do As(III), devido à presença destes mesmos iões, a tendência geral parece ser um ligeiro deslocamento para valores de E_p menos negativos à medida que a concentração da espécie "interferente" aumenta.

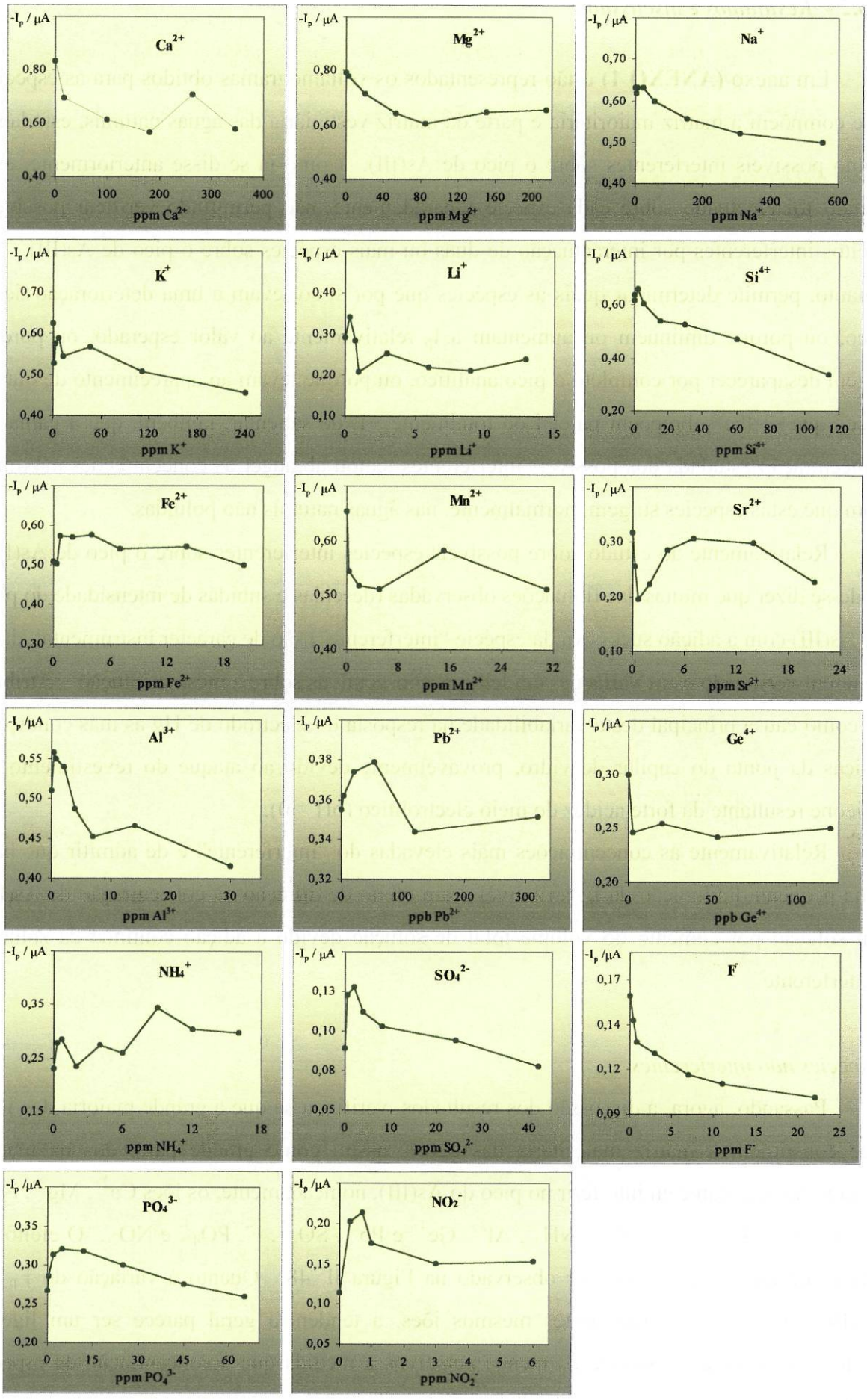


Figura II. 48– Efeito das espécies consideradas não interferentes sobre a I_p do As(III).

Espécies interferentes

As espécies que se verificou serem interferentes são as seguintes: Fe^{3+}, HS^-, $S_2O_3^{2-}$, NO_3^-, HCO_3^-, Zn^{2+}, Bi^{3+}, Se^{4+}, Sn^{4+} e Sb^{3+}.

Fe(III). Conforme se pode observar na Figura II. 49, a interferência deste catião sobre o pico de As(III) faz-se por diminuição acentuada da I_p, havendo um deslocamento do E_p para valores menos negativos (ver ANEXO 1).

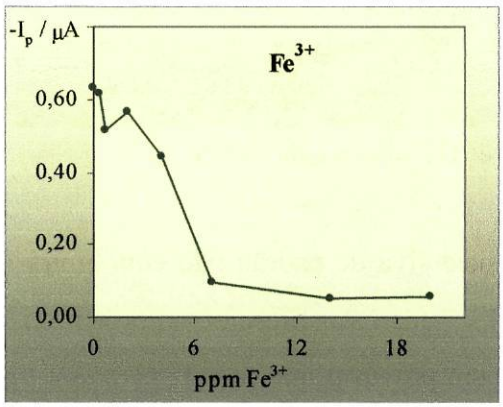


Figura II. 49 – Efeito interferente do Fe(III) sobre a I_p do As(III).

Quando presente em solução até concentrações não superiores a 4 ppm não se observa uma variação significativa na I_p do As(III), mas, quando se passa de 4 para cerca de 7 ppm, a descida na I_p é acentuada, tornando-se mais ou menos estável até 20 ppm. Ressalta daqui que a presença de Fe(III) em solução pode diminuir drasticamente a sensibilidade do método sendo, por isso, necessário ter em conta a quantidade deste catião presente na amostra. No entanto, a espécie presente em águas naturais ferrosas, solubilizada, é o Fe^{2+} e não Fe^{3+}, pelo que a interferência por parte deste último não será de esperar. Será de esperar, sim, interferência indirecta por parte do Fe^{2+} que, ao ser oxidado a Fe^{3+} pelo oxigénio atmosférico, conduz à formação de precipitados de óxidos ferrosos que adsorvem as espécies de As, e outras, à sua superfície, levando à diminuição da fracção em solução.

HS⁻. O efeito do anião hidrogenosulfureto sobre o pico de As(III) é diferente do caso anterior, como se pode observar na Figura II. 50. Neste caso, há uma alteração drástica do pico de As(III), com uma enorme diminuição de sensibilidade e uma deslocação do pico para a zona de potenciais menos negativos, surgindo um novo pico, muito provavelmente do HS^-, à direita do pico de As(III), portanto, na zona de potencial mais negativo (ver ANEXO 1). A

partir de 1 ppm de S^{2-} há já uma forte interferência sobre o pico de As(III), dado que se passa a ter dois picos, começando a surgir um terceiro para concentrações à volta de 10 ppm.

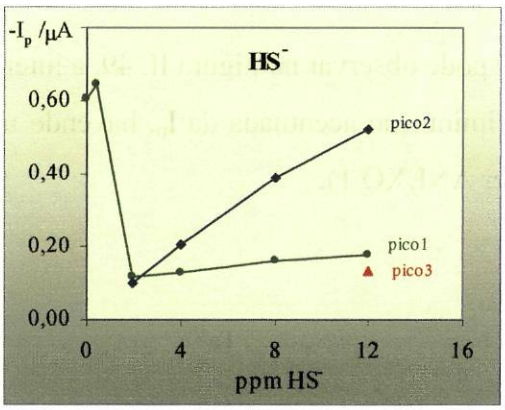


Figura II. 50 - Efeito interferente do HS^- sobre a I_p do As(III).

O método de adição sucessiva de padrão não conseguirá resolver o problema e, dado que em águas sulfúreas o HS^- pode estar presente na ordem dos 26 ppm, este elemento terá que ser tido em conta como um provável interferente para este tipo de águas. Em meio ácido HCl 1 mol/L (pH 0) o HS^- deveria ser convertido, em princípio, em $H_2S(g)$ e, com o borbulhamento de árgon na solução do vaso electrolítico, deveria ser eliminado da solução. Os ensaios efectuados não demonstraram isso devendo, talvez, ser necessário um tempo de borbulhamento (desoxigenação) superior aos 10 minutos utilizados. Outro modo de tentar eliminar a interferência do S^{2-} é pelo uso de uma toma arejada com ar, em que as formas presentes de enxofre são oxidadas à forma de SO_4^{2-}. Acontece, porém, que o arejamento pode levar à oxidação do As(III) a As(V), invalidando os estudos de especiação.

Há, ainda, outro facto a ter em conta: o meio electrolítico é composto por Cu^{2+} (entre 35 a 50 ppm) que pode formar compostos sulfuretados com o ião S^{2-}, inclusive precipitar sob a forma de sulfureto de Cu(II), CuS, o que também, por si só, é outro tipo de interferência a ter em conta.

$S_2O_3^{2-}$. A presença de $S_2O_3^{2-}$ em solução provoca uma interferência acentuada no pico de As(III), como se pode observar na Figura II. 51.

Verifica-se uma diminuição drástica na intensidade do pico até concentrações de $S_2O_3^{2-}$ da ordem dos 3 ppm. Conjuntamente com este decréscimo de intensidade verifica-se uma deslocação do pico para zonas de potencial menos negativo (ver ANEXO 1). A partir

dos 3 ppm de $S_2O_3^{2-}$ em solução, a intensidade de pico mantém-se sensivelmente no mesmo valor, tal como a posição do pico de As(III).

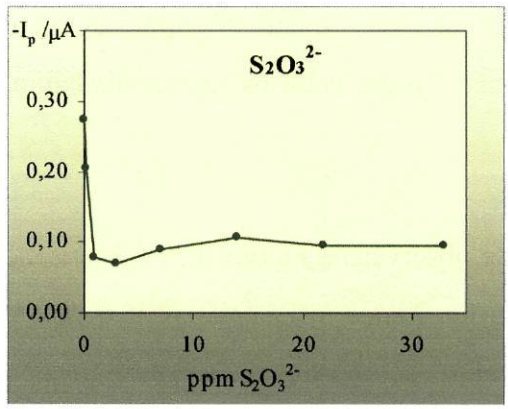


Figura II. 51 - Efeito interferente do $S_2O_3^{2-}$ sobre a I_p do As(III).

Esta interferência de $S_2O_3^{2-}$ pode ser problemática para as águas sulfúreas, dado que concentrações máximas da ordem de 1 ppm são encontradas nalgumas delas. Terá, assim, que se verificar até que ponto pode ser tolerada no doseamento de As(III), tendo em conta o valor máximo de concentração de $S_2O_3^{2-}$ presente na amostra.

NO_3^-. Até cerca de 20 ppm de NO_3^- em solução não há uma variação muito significativa na intensidade do pico do As(III), notando-se uma descida acentuada a partir dos 25 ppm, como se pode observar na Figura II. 52.

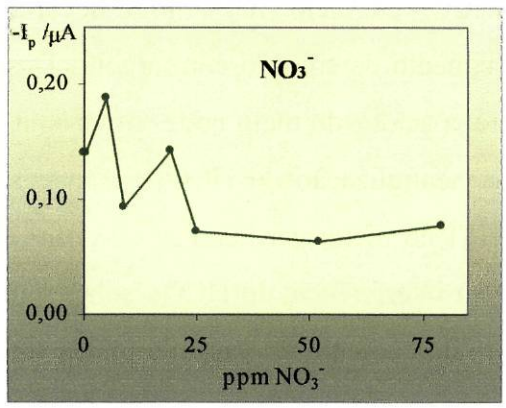


Figura II. 52 - Efeito interferente do NO_3^- sobre a I_p do As(III).

Acompanhando esta descida de intensidade verifica-se, também, uma alteração na forma do pico de As(III), deslocando-se ligeiramente para valores de potenciais menos negativos e surgindo à sua direita um esboço de um segundo pico, na zona de potencial mais negativo (ver

ANEXO 1). Este facto pode levantar problemas na eliminação, ou minimização, da interferência de NO_3^- sobre o pico de As(III). No entanto, como na generalidade das águas naturais o valor de NO_3^- é inferior a 5 ppm, esta interferência não se deverá fazer notar.

A partir dos 52 ppm de NO_3^- e até 80 ppm, a intensidade de pico mantém-se sensivelmente inalterada, embora a um valor bastante mais baixo do que o relativo à solução de As(III) isenta de NO_3^-.

HCO_3^-. Como se pode observar na Figura II. 53, a presença de HCO_3^- em solução até cerca de 12 ppm parece não ter grande influência sobre o pico de As(III), mantendo-se a I_p sensivelmente ao mesmo valor. Para valores de concentração superiores, verifica-se uma pequena descida na intensidade do pico.

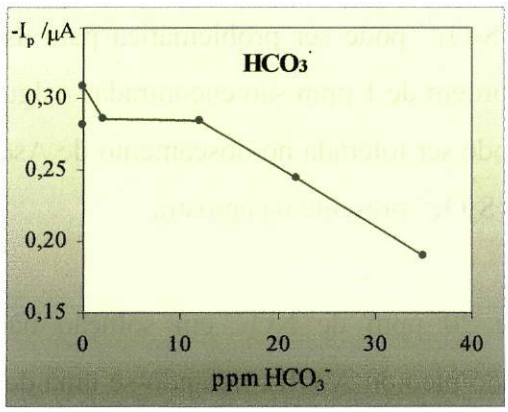


Figura II. 53 - Efeito interferente do HCO_3^- sobre a I_p do As(III).

Note-se que a espécie HCO_3^- em meio HCl 1 mol/L deveria ser convertida em $CO_2(g)$ e eliminado durante o borbulhamento da solução com árgon. Deste modo o interferente será eliminado mas, paralelamente, a acidez do meio pode sofrer uma pequena diminuição devido ao consumo dos iões H^+ na neutralização do HCO_3^-. Em ensaios anteriores relativos ao estudo da concentração de HCl no meio, verificou-se que para concentrações inferiores a 1 mol/L a I_p é menor, pelo que a interferência do HCO_3^- sobre o pico de As(III) poderá ser de um modo indirecto, por efeito do aumento do valor de pH da solução. Este facto é de se ter em conta dado que as águas do tipo gasocarbónicas podem apresentar concentrações máximas de HCO_3^- da ordem dos 5000 ppm (5 g/L).

Zn^{2+}. O efeito do catião zinco sobre o pico de As(III) é um pouco semelhante ao caso do S^{2-}, como se pode observar na Figura II. 54, ou seja, há uma degradação acentuada na

forma e intensidade do pico de As(III), surgindo para concentrações de Zn^{2+} à volta de 1 ppm um segundo pico situado à direita do pico de As(III), na zona de potenciais mais negativos, que deverá ser do próprio Zn^{2+} (ver ANEXO 1). A partir de cerca de 2 ppm não só é muito notória a deformação do pico de As(III) como a presença dos dois picos e o esboço de um terceiro pico na zona de potencial intermédia à dos dois primeiros picos, anulando o carácter analítico do pico de As(III).

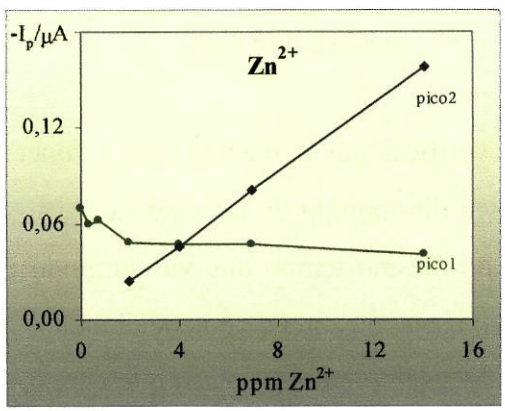


Figura II. 54 - Efeito interferente do Zn^{2+} sobre a I_p do As(III).

É, pois, de esperar que para concentrações de Zn^{2+} em solução iguais ou superiores a 1 ppm surjam interferências químicas que serão tão mais acentuadas quanto maior for a concentração deste interferente. No entanto, mais uma vez a Mãe Natureza é bondosa ao fazer com que a concentração máxima desta espécie nas águas naturais seja, normalmente, inferior a 0,5 ppm, tornando a interferência pouco provável.

Se^{4+}. A interferência do Se^{4+} sobre o pico de As(III) é extremamente acentuada, fazendo-se notar logo na ordem dos poucos ppb, como se pode observar na Figura II. 55 e no ANEXO 1. Até 0,08 ppb de Se^{4+} em solução nota-se uma descida acentuada na intensidade do pico de As(III). Para valores entre os 0,08 e os 0,36 ppb de Se^{4+} a intensidade volta a subir, mas aos 0,36 ppb verifica-se uma mudança na posição do pico de As(III), deslocando-se para potenciais mais positivos (ver ANEXO 1). Para valores de Se^{4+} superiores a 0,36 ppb, a intensidade do pico decresce continuamente, de um modo acentuado entre os 0,36 e 2 ppb e, para valores superiores a 2 ppb, de um modo mais suave. Pode-se verificar que a posição do pico de As(III) varia significativamente com o aumento da concentração de Se^{4+} em solução; para concentrações entre 0 e 3 ppb a variação do E_p é mínima, passando a ser muito acentuada para valores superiores a 3 ppb.

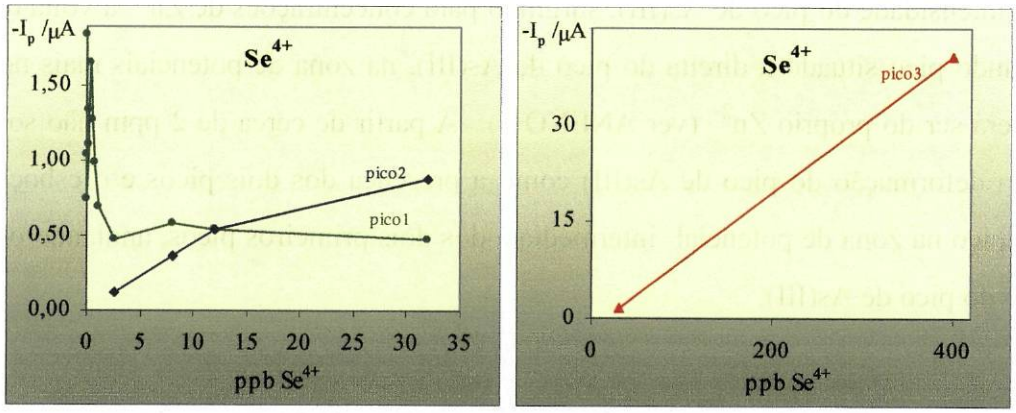


Figura II. 55 - Efeito interferente do Se^{4+} sobre a I_p do As(III).

Neste ensaio pode-se verificar que à medida que a concentração de Se^{4+} em solução aumenta, o pico de As(III) vai diminuindo de intensidade e vai-se deslocando para zonas de potencial menos negativas, ao mesmo tempo que vai surgindo um pico relativo a selénio à esquerda do pico de As(III), ou seja, na zona de potencial menos negativo. Verifica-se, ainda, um desdobramento do pico de selénio em dois picos que variam de intensidade relativa entre si á medida que a concentração deste catião aumenta. O primeiro pico a surgir, ou seja, para as baixas concentrações de Se^{4+}, vai diminuindo de intensidade relativamente ao segundo pico, que só começa a aparecer por volta dos 12 ppb e se situa à esquerda do primeiro pico, portanto, numa zona de potencial menos negativa. Para concentrações superiores a 12 ppb, o segundo pico passa a ser dominante, acabando por desaparecer quase totalmente aos 400 ppb.

Volta-se a ter no selénio, tal como nos casos do S^{2-} e Zn^{2+}, um tipo de interferência química difícil de ultrapassar caso estes iões estejam presentes em solução acima de certos limites de concentração.

As análises de selénio total efectuadas, até ao momento, no Laboratório do IGM em vários tipos de água, pelo método de EEO-ICP-GH (Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma do tipo ICP acoplado a Gerador de Hidretos), mostram não existir selénio para a grande maioria das águas em níveis superiores a 5 ppb, o que joga a favor do método de doseamento de As(III). No entanto, para concentrações da ordem dos 0,3 ppb já existe uma forte interferência sobre o pico de As(III), com deslocação do pico para a zona de potencial menos negativo e uma forte diminuição na intensidade, e a existência de Se^{4+} a estes níveis nas águas naturais poderá ser mais comum do que no caso de concentrações superiores a 5 ppb. A adição sucessiva de padrão poderá minimizar a interferência de Se^{4+} se este estiver presente até cerca de 0,5 ppb. Para valores superiores a interferência será difícil de ultrapassar.

Bi^{3+}. Na Figura II. 56, onde está representada a variação da I_p *vs* concentração de Bi(III), observa-se que até cerca de 2 ppm de Bi^{3+} em solução não há uma diminuição significativa na intensidade do pico de As(III) nem alteração notável na forma do pico, muito embora se note já um ligeiro levantamento da linha de base à direita do pico, na zona de potencial mais negativo. Para concentrações superiores a 2 ppm nota-se uma diminuição significativa na intensidade do pico e um deslocamento do E_p para valores mais negativos, assim como um levantamento notório na linha de base à direita do pico, o que degrada bastante a qualidade analítica do pico de As(III) (ver ANEXO 1).

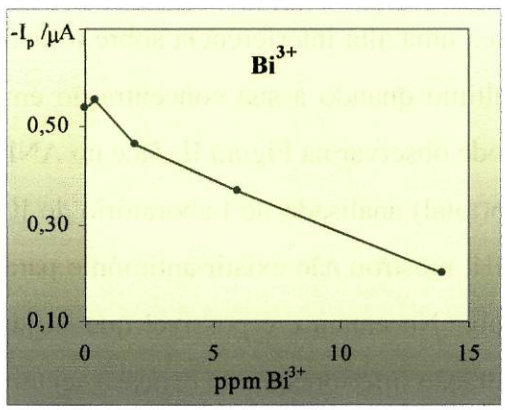


Figura II. 56 - Efeito interferente do Bi^{3+} sobre a I_p do As(III).

A favor do método tem-se o facto do Bi^{3+} em águas naturais não estar presente em concentrações superiores a 5 ppb (note-se que, caso o Bi esteja presente numa água natural, nunca será na ordem dos ppm, só se a água sofreu algum tipo de contaminação), precisamente a concentração a partir da qual a sua interferência sobre o pico de As(III) se começa a fazer sentir. Por estas razões, não será de notar a interferência de Bi^{3+}.

Sn^{4+}. O aumento da concentração de Sn^{4+} em solução leva a uma diminuição contínua da intensidade do pico de As(III), embora até cerca de 8 ppb não seja muito significativa, como se observa na Figura II. 57. Este tipo de interferência pode ser ultrapassado se se utilizar o método da adição sucessiva de padrão. A concentração esperada de Sn^{4+} em águas naturais é inferior à concentração (8 ppb) a partir da qual já é notória uma diminuição na I_p do As(III), pelo que não será muito provável vir a verificar-se a sua interferência.

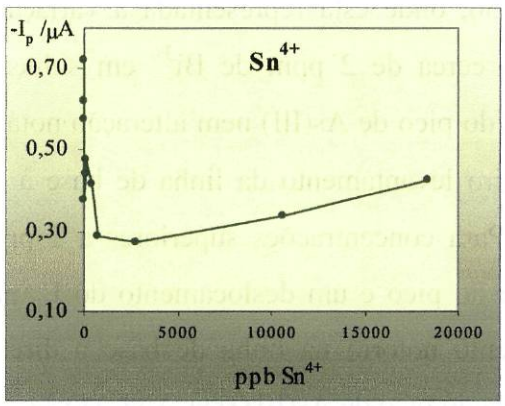


Figura II. 57 - Efeito interferente do Sn^{4+} sobre a I_p do As(III).

Sb^{3+}. O Sb(III) provoca uma alta interferência sobre o pico de As(III), levando mesmo ao desaparecimento deste último quando a sua concentração em solução é da ordem dos 3 ppb, ou superior, como se pode observar na Figura II. 58 e no ANEXO 1.

Até ao momento, o Sb(total) analisado no Laboratório do IGM em vários tipos de água, pelo método de EEO-ICP-GH, mostrou não existir antimónio para a grande maioria das águas em níveis superiores a 5 ppb. No entanto, é possível que surjam nalgumas águas minerais Sb(III) em ordens de concentração inferiores a esta e, acaso sejam da ordem dos 3 ppb, será de esperar interferências difíceis de ultrapassar.

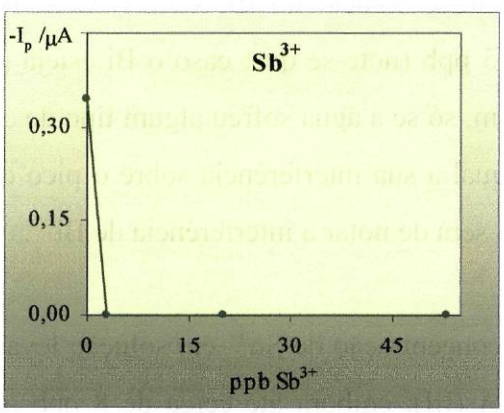


Figura II. 58 - Efeito interferente do Sb^{3+} sobre a I_p do As(III).

Para concluir, pode-se dizer que muitas destas interferências não serão de esperar em águas naturais porque as espécies interferentes não estarão presentes em concentração suficiente de modo a interferir sobre o pico de As(III).

Por outro lado, algumas das interferências, aquelas que provocam diminuição ou aumento da I_p, poderão ser ultrapassadas pelo método da adição sucessiva de padrão. Resta

agora efectuar um estudo sobre a zona de linearidade para a curva de calibração de As(III) de modo a se verificar se este método da adição sucessiva de padrão é aplicável ou não.

As espécies mais problemáticas em termos de interferência serão, assim, o S^{2-} (só para as águas do tipo sulfúreas), o Se^{4+} e o Sb^{3+}. Há que se ter sempre em conta, como é evidente, a razão entre as concentrações de As(III) e do interferente, não sendo de esquecer que uma simples diluição da amostra, caso a concentração de As(III) o permita, poderá solucionar o problema. Para além disso, o comportamento de uma espécie numa solução sintética, por muito que se tente que esta seja similar à amostra real, poderá ser bastante diferente do demonstrado numa amostra natural, em que houve tempo suficiente para as espécies interagirem e atingirem um estado de equilíbrio, pelo que só quando se estudarem as amostras naturais se observará o grau de interferência real destas espécies.

3.6.3 - Resumo

Na Tabela II. 10 apresenta-se um resumo dos resultados obtidos para as espécies interferentes no método de determinação do As(III).

Tabela II. 10 – Quadro resumo das espécies interferentes e concentrações a partir das quais esse efeito se faz sentir para o método de determinação do As(III).

Espécie	Concentração a partir da qual se verifica efeito interferente	Efeito Interferente nas Águas Naturais
Fe(III)	4 ppm	Não esperado dado a espécie presente na forma solubilizada ser Fe(II). No entanto quando Fe(II) é oxidado a Fe(III), a precipitação de óxidos de ferro pode levar à remoção por adsorpção de algum As da solução.
Zn(II)	1 ppm	Não esperado: |Zn(II)| < 0,5 ppm
Bi(III)	2 ppm	Não esperado: |Bi(total)| < 5 ppb
Se(IV)	0,3 ppb	Esperado para algumas águas naturais
Sb(III)	3 ppb	Esperado para algumas águas naturais
Sn(IV)	8 ppb	Não esperado: |Sn(total)| < 5 ppb
$S_2O_3^{2-}$	3 ppm	Não esperado: | $S_2O_3^{2-}$| < 2 ppm, só para águas sulfúreas
HS^-	2 ppm	Esperado só para águas sulfúreas: | HS^-| < 26 ppm
NO_3^-	20 ppm	Não esperado: | NO_3^-| < 5 ppm
HCO_3^-	20 ppm	Esperado só para águas gasocarbónicas: | HCO_3^-| < 5000 ppm; poderá ser ultrapassado por adição de HCl e desarejamento da amostra com árgon

4 - DETERMINAÇÃO DO As(total)

A especiação iónica do arsénio é possível por diferenciação electroquímica das duas espécies de arsénio de estados de oxidação +5 e +3. Ao contrário do As(V), o As(III) é electroactivo sendo, geralmente, o primeiro a ser determinado: por um lado, porque o seu estado de oxidação pode-se ir alterando com o tempo após exposição ao ar; por outro lado, porque a amostra deverá ser o menos manipulada possível, de modo a manter a sua estrutura química natural o mais intacta possível, de preferência sem adição de qualquer conservante, para que a razão entre as quantidades de As(III) e As(V) no momento da quantificação se mantenha o mais próximo possível do valor de ocorrência natural. O As(V) é a forma inactiva, sendo quantificado após redução prévia à forma de As(III). Nestas condições, o que se doseia na amostra é o arsénio total, As(total), sob a forma electroactiva +3. O valor de As(V) é obtido por diferença entre o valor de As(total) e o de As(III).

Neste capítulo apresentam-se os estudos efectuados com vista à obtenção das melhores condições, quer para a reacção prévia de redução do As(V) a As(III), quer para a posterior determinação do As(total) por voltametria de redissolução catódica tendo em conta a presença do excesso do agente redutor.

4.1 - A Redução de As(V) a As(III)

Um dos principais problemas na determinação de As(V) é a redução prévia do As(V) a As(III), que deve ser quantitativa e rápida. Além disso, o método deve ser simples, com vista à implementação como método de rotina no laboratório, podendo, de preferência, ser levado a cabo na própria célula voltamétrica, e o agente redutor não deve interferir na determinação.

Os parâmetros instrumentais de que se partiu, assim como a composição do meio electrolítico, foram os utilizados previamente no método de determinação do As(III), portanto, os que constam na Tabela II. 6. O procedimento experimental também foi idêntico ao utilizado nos estudos sobre As(III). Para alguns dos redutores ensaiados foi necessário proceder a aquecimento durante a fase de redução prévia, quer para acelerar a reacção de redução, quer para eliminar o excesso de redutor.

4.1.1 - Procedimento experimental

Procedimento não envolvendo nenhuma fase de aquecimento

a) Para um balão volumétrico de 25,00±0,04 mL transferiu-se um pouco de H_2O desionizada, adicionou-se 2,6 mL de HCl concentrado, 0,45 mL de solução de cobre 2500 ppm, 5,00 mL de solução padrão 100 ppb em As(V) e ajustou-se o volume com H_2O desionizada, obtendo-se uma solução de 20 ppb de As(V) em meio HCl 1 mol/L e 45 ppm Cu^{2+}.

b) Transferiu-se a solução para a célula voltamétrica e registou-se o voltamograma SWV, tendo-se utilizado um tempo de desarejamento de 10 min, um tempo de acumulação de 40s, um potencial de deposição de –0,40 V, um tempo de equilíbrio de 8s, uma frequência de 1000 Hz, um potencial de impulso de 2 mV, uma amplitude de modulação de 60 mV e uma zona de varrimento entre –0,55 e –1,0 V.

c) Sobre a solução anterior fizeram-se adições sucessivas de solução do agente redutor em estudo – cloreto de hidroxilamónio ($NH_2OH.HCl$) [60], ácido oxálico ($C_2H_2O_4.2H_2O$), iodeto de potássio (KI), L(+)-ácido ascórbico ($C_6H_8O_6$), ácido bromídrico (HBr) [46, 48], cloreto de hidrazínio ($N_2H_4.2HCl$) [43, 46], dissulfito de potássio ($K_2S_2O_5$) [43, 51], sulfito de sódio (Na_2SO_3) [43, 54, 87], tiossulfato de sódio ($Na_2S_2O_3$) - efectuando-se um desarejamento de 2 min entre cada adição e o registo dos voltamogramas.

Procedimento envolvendo uma fase de aquecimento

Encontra-se descrito no **ANEXO 2**.

4.1.2 - Resultados e discussão

No **ANEXO 2** apresentam-se os resultados obtidos para os ensaios com estes agentes redutores. Os resultados não foram muito promissores, muito embora não se considere que o estudo tenha sido exaustivo dado que se utilizaram as condições químicas e instrumentais optimizadas para a determinação de As(III), que não têm de ser obrigatoriamente as mesmas quando na presença de outras substâncias no meio.

Os primeiros ensaios efectuados, por serem mais simples, foram os que não envolveram qualquer passo de aquecimento das soluções, portanto, em que o redutor foi sendo adicionado à solução padrão de As(V) contida na célula voltamétrica. Para o caso do sulfito o procedimento descrito na bibliografia [51] pressupõe um passo de aquecimento e, na verdade, os primeiros testes efectuados sem o aquecimento da solução não originaram qualquer pico, pelo que se optou por voltar a fazer o ensaio preliminar a quente. Os únicos redutores que originaram picos mensuráveis foram o cloreto de hidroxilamónio, o sulfito de sódio e o

tiossulfato de sódio. Os picos de maior intensidade foram os obtidos com o anião tiossulfato muito embora se observassem dois picos, um a cerca de –0,73 V e outro a cerca de –0,83 V.

A presença de picos para estes três redutores, indicativo da existência de alguma redução do As(V) a As(III), levou a efectuar alguns ensaios com aplicação de aquecimento sobre as soluções de modo a se verificar se a redução era mais eficaz. Para o cloreto de hidroxilamónio não se conseguiu qualquer melhoria na intensidade do pico, e para a concentração mais elevada de anião sulfito testada (0,32 mol/L), o pico deixou de existir para dar lugar a um patamar a uma intensidade de corrente elevada. Para o anião sulfito estudou-se, também, o tempo de aquecimento, o tempo e tipo (com ar ou com árgon) de borbulhamento da solução para remoção do SO_2 formado e o tipo de meio ácido. Verificou-se que o passo do aquecimento e desarejamento levou a um decréscimo na intensidade do pico de As(III) (provavelmente, por perda de arsénio sob a forma do composto bastante volátil de $AsCl_3$, que se deve formar no meio ácido clorídrico), obtendo-se I_p aleatórias, qualquer que fosse o procedimento adoptado (ver ANEXO 2). Concluindo, o processo de redução de As(III) por meio do cloreto de hidroxilamónio ou do anião sulfito não parecem ser muito eficazes nem reprodutíveis, para além do facto de serem muito moroso, pelo que se procurou outro método para redução química do As(V) a As(III).

Os ensaios a frio com o anião tiossulfato foram os mais prometedores, na medida em que a adição deste redutor à solução de As(V) contida na célula voltamétrica originou de imediato picos de elevada intensidade. No entanto, surgiram dois picos sobrepostos o que levanta possíveis problemas relativamente a este redutor. Decidiu-se, assim, estudar se o efeito da temperatura promoveria de algum modo a existência de um só pico (ver ANEXO 2). Na verdade, verificou-se que os dois picos continuavam a existir, havendo mesmo uma diminuição na intensidade do pico de potencial mais negativo com o aumento do tempo de aquecimento, pelo que se excluiu o passo de aquecimento no procedimento de redução do As(V) com o $S_2O_3^{2-}$.

Resumindo, o anião tiossulfato apresenta potencialidades como redutor do As(V) a As(III), num processo a frio, pelo que se decidiu estudar com mais detalhe este redutor.

4.2 - Estudo da Redução de As(V) a As(III) com o Anião Tiossulfato

4.2.1 - Ensaios preliminares

Realizou-se um conjunto de ensaios preliminares com o objectivo de verificar o efeito do anião tiossulfato nas soluções a analisar (contendo, portanto, As(V), Cu(II) e HCl).

Comportamento voltamétrico de soluções de $S_2O_3^{2-}$ na presença de Cu(II)

Os ensaios que se seguem têm como objectivo provar que o anião tiossulfato não origina picos voltamétricos para as condições químicas e instrumentais utilizadas no doseamento de As(III), qualquer que seja a sua concentração em solução. Para isso efectuaram-se adições sucessivas de $S_2O_3^{2-}$ sobre a solução electrolítica HCl 1 mol/L e 45 ppm Cu(II), na ausência de As(V) (Figura II. 59 A) e na presença de 8 ppb de As(V) (Figura II. 59 B).

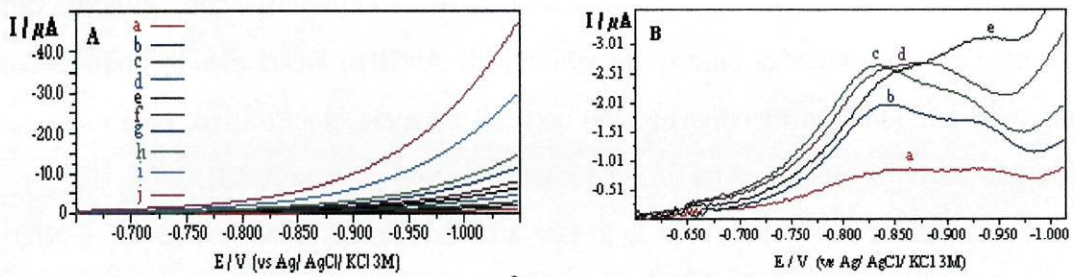


Figura II. 59 - Comportamento voltamétrico do $S_2O_3^{2-}$ em meio HCl 1 mol/L e 45 ppm Cu(II). **(A)** na ausência de As(V): concentração de $S_2O_3^{2-}$ em mmol/L: **a**) 0; **b**) 0,16; **c**) 0,32; **d**) 0,64; **e**) 0,96; **f**) 1,3; **g**) 2,1; **h**) 3,2; **i**) 6,4; **j**) 12,8. **(B)** na presença de 8 ppb de As(V): concentração de $S_2O_3^{2-}$ em mmol/L: **a**) 0,04; **b**) 0,16; **c**) 0,32; **d**) 0,64; **e**) 0,96.

Como se pode observar, não surge nenhum pico voltamétrico quando é efectuado um voltamograma sobre uma solução contendo só anião tiossulfato, sem a presença de As(V), no mesmo meio electrolítico e sob as mesmas condições químicas e instrumentais que as utilizadas no doseamento de As(III). Quando está presente As(V) em solução, neste caso numa concentração de 8 ppb, surgem picos voltamétricos, indicativos da existência de redução do As(V) a As(III). Para a concentração de 12,8 mmol/L de $S_2O_3^{2-}$ ocorreu uma precipitação abundante de um composto branco-amarelado (provavelmente enxofre).

Observando a Figura II. 59 B, é visível a presença de dois picos de arsénio, verificando-se um aumento na intensidade do segundo pico com o aumento da concentração de anião tiossulfato.

Para se verificar se o Cu(II) teria algum efeito sobre os voltamogramas das soluções de $S_2O_3^{2-}$ acima testadas, preparou-se uma solução com uma concentração 1,3 mmol/L de $S_2O_3^{2-}$,

sem adição de As(V), e outra com 0,16 mmol/L de $S_2O_3^{2-}$ e 8 ppb de As(V), às quais se fizeram adições sucessivas de Cu(II). Os voltamogramas obtidos são os da Figura II. 60.

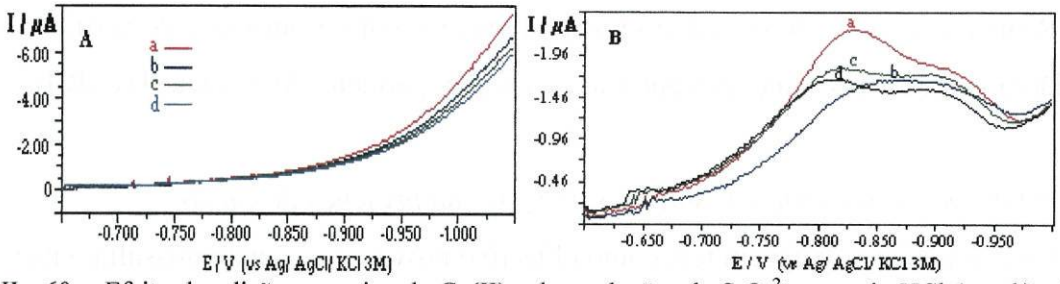


Figura II. 60 – Efeito da adição sucessiva de Cu(II) sobre soluções de $S_2O_3^{2-}$ em meio HCl 1 mol/L. **(A)** 1,3 mmol/L de $S_2O_3^{2-}$ na ausência de As(V); concentração de Cu(II) em ppm: **a**) 0; **b**) 35; **c**) 53; **d**) 70. **(B)** 0,16 mmol/L de $S_2O_3^{2-}$ na presença de 8 ppb de As(V); concentração de Cu(II) em ppm: **a**) 45; **b**) 50; **c**) 60; **d**) 78.

Mais uma vez se verifica que não surge qualquer pico voltamétrico na solução que não contém As(V), o que leva a concluir que entre o Cu^{2+} e o $S_2O_3^{2-}$ não ocorre nenhum tipo de reacção ou, se ocorrer, não dá origem a nenhuma espécie electroactiva nas condições químicas e instrumentais seleccionadas para o doseamento de As(III). Deste estudo pode-se concluir, também, que um aumento na concentração do Cu^{2+} do meio electrolítico, pelo menos até aos 78 ppm, não introduz melhorias na forma e intensidade do pico de As(III).

Fazendo um paralelismo com o observado nos estudos do efeito do Cu(II) sobre soluções de As(III), em que os voltamogramas apresentavam dois picos até cerca de 35 ppm de Cu(II) no meio electrolítico, pensou-se que a concentração de Cu(II) na presença de $S_2O_3^{2-}$ poderia ter de ser substancialmente superior para que os dois picos se fundissem num só, uma vez que parte desse Cu(II) poderia a estar a ser consumido nalguma reacção lateral com o anião tiossulfato, por exemplo, estar a ser reduzido a Cu(I). Decidiu-se, assim, testar concentrações de Cu(II) superiores a 100 ppm assim como maiores tempo de deposição, neste caso, de 3 minutos. Posteriormente, utilizou-se a concentração mais elevada de Cu(II), 500 ppm, e estudou-se o efeito do aumento do tempo de deposição. Os resultados estão representados na Figura II. 61, para uma solução de 10 ppb de As(V) e 0,80 mmol/L de $S_2O_3^{2-}$: em **A** relativa representa-se o estudo do efeito da concentração de Cu(II), com um tempo de acumulação de 3 minutos; em **B** representa-se o estudo do efeito do tempo de acumulação, para uma concentração de Cu(II) de 500 ppm.

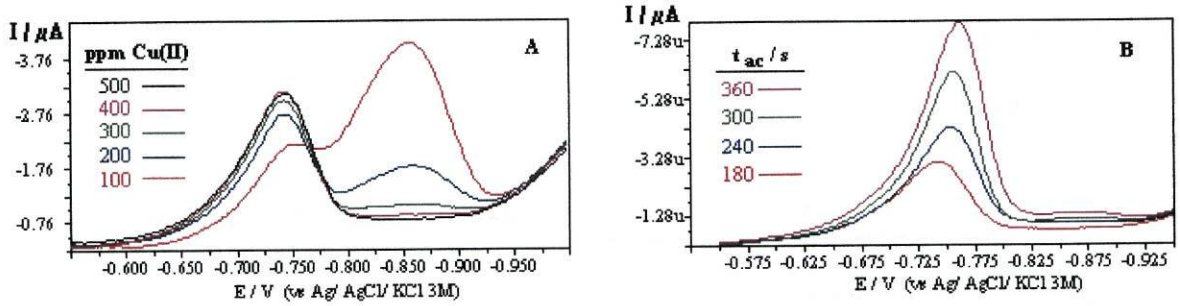


Figura II. 61 - Estudo **(A)** do efeito da concentração de Cu(II), para t_{ac}=3 min, e **(B)** do tempo de acumulação, para 500 ppm Cu(II), sobre uma solução de 10 ppb de As(V) em meio HCl 1 mol/L e na presença de 0,80 mmol/L de $S_2O_3^{2-}$.

Como se pode observar, o aumento da concentração de Cu(II) no meio electrolítico leva à diminuição progressiva da intensidade do segundo pico, acabando por desaparecer quase completamente para concentrações superiores a 400 ppm. Para o primeiro pico verifica-se um comportamento inverso, ou seja, a intensidade vai aumentando com a concentração de Cu(II), muito embora se mantenha a um valor idêntico para concentrações de Cu(II) superiores a 300 ppm.

Relativamente ao tempo de acumulação, verifica-se que a intensidade do pico aumenta de uma forma linear com o tempo de acumulação, o que não se verificou no caso do método de determinação do As(III). Para os tempos de acumulação mais elevados, 300s e 360s, verifica-se o ressurgimento do segundo pico, embora com uma intensidade tão baixa relativamente ao primeiro que não causa qualquer interferência.

Estes resultados revelaram-se muito promissores pelo que se irá proceder, mais à frente, a um estudo mais objectivo destes parâmetros.

Comportamento voltamétrico de soluções de $S_2O_3^{2-}$ na ausência de Cu(II)

Para que não houvesse qualquer dúvida de que os picos voltamétricos que surgem nas soluções de As(V), às quais se adicionou o redutor $S_2O_3^{2-}$, são devidos ao As(III) resultante da redução do As(V) e não a qualquer possível composto resultante da acção do $S_2O_3^{2-}$ sobre o Cu^{2+} que compõem o meio electrolítico, efectuaram-se novos ensaios, mas agora, na ausência de catião cobre (II). Os respectivos voltamogramas estão representados na Figura II. 62.

Para a concentração de 8,8 mmol/L de $S_2O_3^{2-}$, na ausência de As(V), e 2,9 mmol/L de $S_2O_3^{2-}$ na presença de 20 ppb de As(V), ocorreu precipitação de um composto amarelo pálido, que é muito provavelmente enxofre.

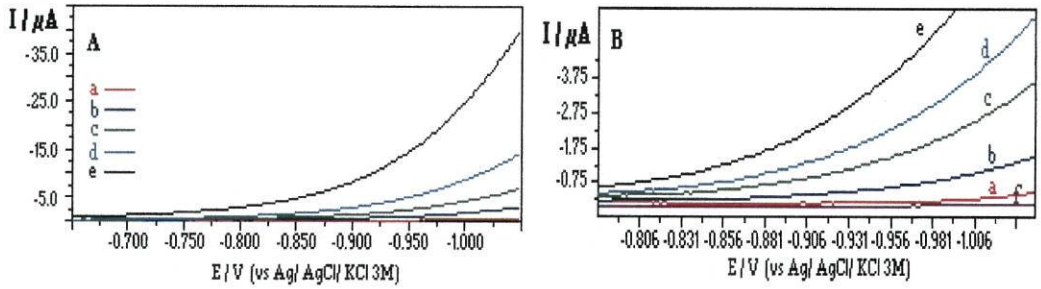


Figura II. 62 – Comportamento voltamétrico do $S_2O_3^{2-}$ em meio HCl 1 mol/L sem Cu(II). **(A)** Na ausência de As(V); concentração de $S_2O_3^{2-}$ em mmol/L: **a**) 0; **b**) 0,32; **c**) 1,3; **d**) 2,1; **e**) 8,8. **(B)** Na presença de 20 ppb de As(V); concentração de $S_2O_3^{2-}$ em mmol/L: **a**) 0; **b**) 0,16; **c**) 0,48; **d**) 0,80; **e**) 1,6; **f**) 2,9.

Fica bem evidenciado com estes ensaios de que não há qualquer efeito do $S_2O_3^{2-}$ sobre o Cu^{2+} que compõe o meio electrolítico, dado os resultados deste ensaio serem similares ao do ensaio do ponto anterior, ou seja, os voltamogramas obtidos para soluções só de $S_2O_3^{2-}$ em meio HCl 1 mol/L ou meio HCl 1 mol/L e 45 ppm Cu^{2+} são idênticos. Por outro lado, permite verificar que o $S_2O_3^{2-}$ em meio HCl 1 mol/L, sem a presença de Cu(II), não origina qualquer pico mesmo que esteja presente As(V) em solução.

Conclusão

Após estes ensaios, é possível concluir que os dois picos voltamétricos que surgem nas soluções em que o As(V) foi sujeito a redução a As(III) por meio do $S_2O_3^{2-}$, em meio HCl 1 mol/L e 45 ppm Cu^{2+}, são devidos unicamente a As(III), ou melhor, a compostos intermetálicos As_xCu_y. Mais uma vez, tal como no caso das soluções de As(III), pensa-se que a ocorrência de dois picos signifique a formação de dois tipos de compostos intermetálicos As-Cu, de estequiometrias diferentes e/ ou em que os números de oxidação do Cu ou do As, ou de ambos, sejam diferentes. Por exemplo, entre Cu(I) e As(-3) originando Cu_3As [60] ou Cu(II) e As(-3) dando Cu_3As_2 [91] ou, até, outros tipos de compostos mais complexos.

Em conclusão, os resultados obtidos demonstraram que o $S_2O_3^{2-}$ é um bom redutor de As(V) a As(III),uma vez que, para além de promover a redução, não interfere na determinação voltamétrica de As(III), pelo que não precisa de ser eliminado. Por outro lado, o facto de não ser necessário usar aquecimento torna o método mais simples e mais rápido.

4.2.2 - Procedimento experimental

Prosseguiu-se o estudo com a realização de ensaios para optimizar a composição do meio electrolítico e a concentração de $S_2O_3^{2-}$ para determinação do As(total) e, indirectamente, do As(V):

- Efectuaram-se quatro ensaios (Ensaios **1**, **2**, **3** e **4**), correspondendo a quatro concentrações de Cu^{2+} no meio electrolítico HCl 1 mol/L: 200, 300, 400 e 500 ppm.
- Para cada um destes quatro ensaios, testaram-se seis concentrações do redutor $S_2O_3^{2-}$: 0; 0,10; 0,20; 0,40; 0,80; 1,2 mmol/L (ensaios **A** a **F**).
- Para cada concentração de $S_2O_3^{2-}$ testaram-se cinco concentrações de As(V): 0, 2, 5, 10 e 20 ppb.
- Para cada concentração de As(V) testaram-se quatro tempos de deposição: 0, 60, 120, 240 s.
- Paralelamente, efectuaram-se os mesmos ensaios sobre soluções padrão de As(III) de modo a servirem de termo de comparação (Ensaios **5**, **6**, **7** e **8**).

Ensaios 1

a) Para um balão volumétrico de 25,0 mL adicionou-se, por esta ordem, 2,6 mL de HCl concentrado e 0,40 mL de solução 12500 ppm de Cu^{2+}, obtendo-se uma solução em meio electrolítico HCl 1 mol/L e 200 ppm de Cu^{2+}.

b) Transferiu-se esta solução para o vaso voltamétrico de parede dupla, com temperatura termostatizada a 25°C, e desarejou-se a solução com árgon durante 10 min. Os parâmetros instrumentais voltamétricos foram: E_d –0,40 V, *A* 60 mV, E_s 2mV e *f* 500 Hz.

c) Registaram-se os voltamogramas desta solução para tempos de deposição, t_d, de 0, 60, 120 e 240s, tendo-se desarejado a solução durante 10s entre cada um dos registos.

d) Preparou-se uma nova solução em balão volumétrico de 25,0 mL, adicionando-se pela seguinte ordem: 2,6 mL de HCl concentrado, 0,20 mL de solução padrão 250 ppb de As(V) e 0,40 mL de solução 12500 ppm de Cu^{2+}, obtendo-se uma solução 2 ppb de As(V) em meio electrolítico HCl 1 mol/L e 200 ppm de Cu^{2+}.

e) Procedeu-se de seguida como o descrito nas alíneas **b)** a **c)**.

f) Para a obtenção das restantes soluções de As(V) de 5, 10 e 20 ppb, seguiu-se o procedimento das alíneas **d)** a **e)**, tendo-se pipetado, respectivamente, 0,5; 1,0 e 2,0 mL da solução padrão 250 ppb de As(V).

g) Repetiram-se os procedimentos anteriores, com a adição na alínea **a)** de 10 µL, 20 µL, 40 µL, 80 µL e 120 µL de solução 0,25 mol/L de $S_2O_3^{2-}$, obtendo-se concentrações de redutor de, respectivamente, 0,10; 0,20; 0,40; 0,80 e 1,20 mmol/L.

Ensaios 2 a 4

Seguiu-se exactamente o procedimento anterior, alterando somente a concentração de Cu(II) no meio. Assim, na alínea **a)** do procedimento, o volume pipetado de solução 12500 ppm de Cu(II) passou a ser de 0,60 mL, 0,80 e 1,0 para, respectivamente, os ensaios **2**, **3** e **4**, correspondendo a concentrações finais de C(II) de 300, 400 e 500 ppm.

Ensaios 5 a 8

Seguiu-se exactamente o procedimento dos ensaios **1** a **4,** mas usou-se nas alíneas **d)** e **f)** uma solução padrão de 250 ppb de As(III) em vez de As(V).

4.2.3 - Resultados e discussão

4.2.3.1 - Optimização das concentrações de Cu(II) e de $S_2O_3^{2-}$ e do tempo de acumulação

Os voltamogramas correspondentes às várias concentrações de Cu(II) (200, 300, 400 e 500 ppm) e de anião tiossulfato (0; 0,10; 0,20; 0,40; 0,80 e 1,2 mmol/L) testadas sobre soluções padrão de As(V) e de As(III) (0, 2, 5, 10 e 20 ppb), para quatro tempos de acumulação (0, 60, 120 e 240s), são apresentados nas figuras **A.9** e **A.10** do **Anexo 3**. Os respectivos parâmetros de pico estão representados nas tabelas **A.1** e **A.2** do **Anexo 4**.

Pela análise de resultados várias ilações se podem tirar:

1) não surge nenhum pico voltamétrico se não estiver presente em solução As(V) ou As(III), qualquer que seja a concentração de Cu(II) e de $S_2O_3^{2-}$ no meio HCl 1 mol/L estudado, para qualquer dos tempos de acumulação testados, do que se conclui que os picos voltamétricos que surgem quando estão presentes as espécies de arsénio resultam do composto de Cu-As e não de qualquer outras espécies que compõem o meio electrolítico;
2) para tempo de acumulação de zero segundos, não surge nenhum pico voltamétrico, qualquer que seja a concentração de As(V) ou As(III) em solução e de Cu(II) e $S_2O_3^{2-}$ no meio HCl 1 mol/L, pelo que se conclui que a acumulação do composto Cu-As não é imediata;
3) na ausência de $S_2O_3^{2-}$, o As(III) apresenta uma electroactividade quase nula para as várias concentrações de Cu(II) no meio HCl 1 mol/L, contrariamente ao que sucede no meio contendo entre 30 a 60 ppm de Cu(II) (relembre-se a metodologia de doseamento do As(III)), donde se conclui que a presença de $S_2O_3^{2-}$ no meio obriga a que a concentração ideal de Cu(II) seja muito superior à do método de determinação do As(III);

4) na ausência de $S_2O_3^{2-}$, o As(V) apresenta uma electroactividade nula qualquer que seja a concentração de Cu(II) no meio HCl 1 mol/L e o tempo de acumulação aplicado, o que torna possível efectuar a especiação;
5) a intensidade do pico aumenta com o tempo de acumulação, pelo menos para os tempos estudados, para qualquer das concentrações de Cu(II) e $S_2O_3^{2-}$ testadas sobre as soluções padrão de As(V) ou de As(III), contrariamente ao que sucedia no caso da determinação do As(III);
6) para uma mesma concentração de Cu(II) assim como de $S_2O_3^{2-}$, a presença de um segundo pico, a potenciais mais negativos, é tanto mais notória quanto maior for a concentração de As(V) ou As(III) e/ ou quanto maior for o tempo de acumulação;
7) a intensidade do primeiro pico aumenta com o aumento da concentração de $S_2O_3^{2-}$ no meio, assim como a resolução entre os dois picos;
8) a intensidade do primeiro pico aumenta e a do segundo diminui com o aumento da concentração de Cu(II) no meio;
9) os voltamogramas referentes às baixas concentrações de As(V) ou de As(III) parecem mostrar que os respectivos picos são mais bem definidos, portanto, mais facilmente mensuráveis, para as concentrações de Cu(II) mais baixas e de $S_2O_3^{2-}$ mais elevadas no meio.

A partir dos parâmetros de pico que constam das tabelas anteriores foi possível representar graficamente as curvas de calibração que constam da Figura II. 63 e da Figura II. 64. Como se pode observar, a tendência destas curvas é curvilínea, geralmente do tipo quadrático, tendendo a curvatura a ser mais acentuada para o maior tempo de acumulação. Note-se que estes ensaios foram efectuados com parâmetros instrumentais ainda não optimizados para esta metodologia de determinação do As(total), tendo-se partido dos referentes à metodologia de determinação do As(III). Mais à frente descreve-se a optimização destes parâmetros com vista a um melhoramento da forma e intensidade dos picos de modo a se conseguir a melhor sensibilidade possível e, também, uma maior zona de linearidade na curva de calibração.

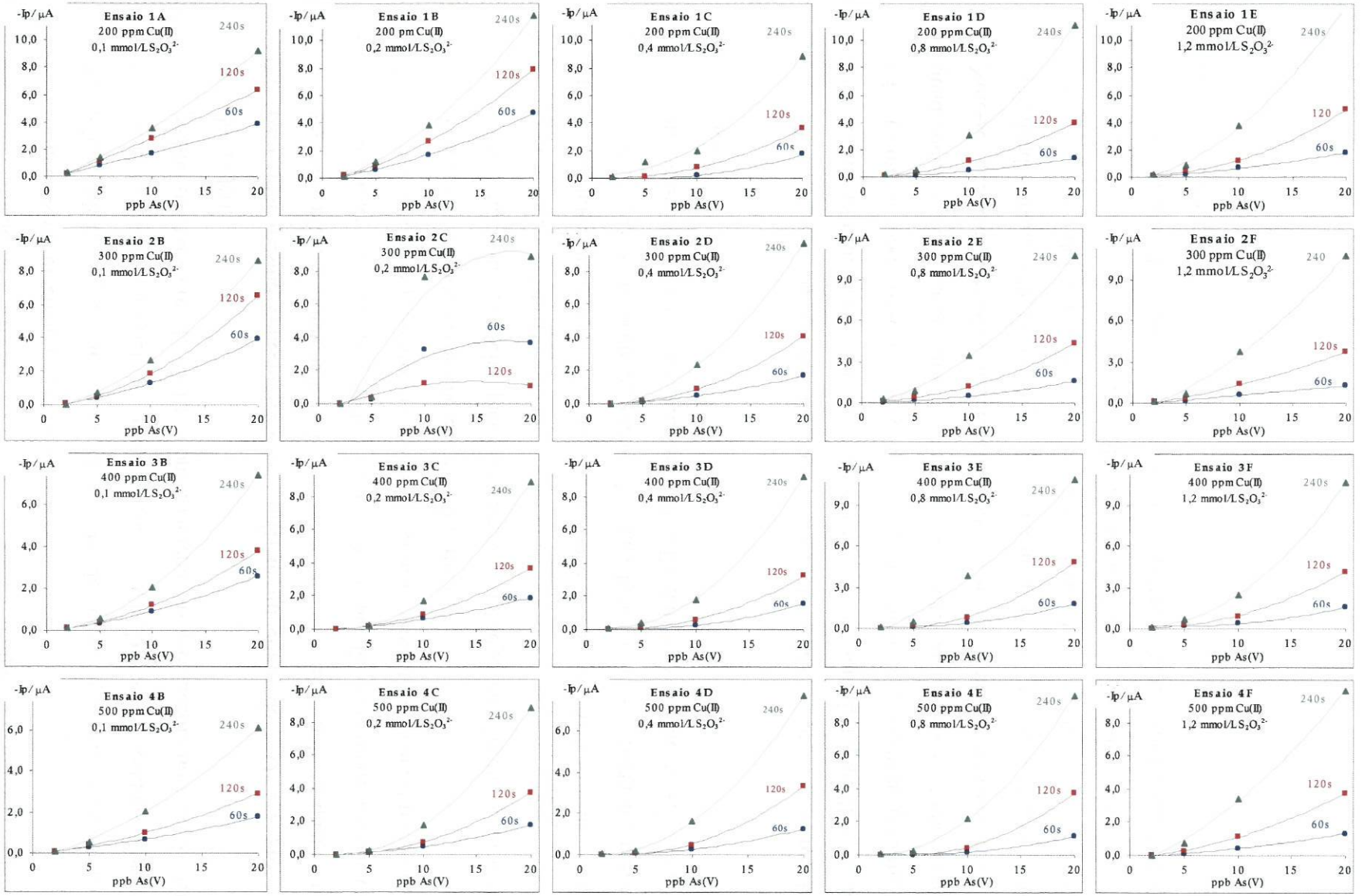


Figura II. 63– Representação gráfica da I_p *vs* |As(V)| para t_{ac} de 0, 60, 120 e 240s, em meio HCl 1 mol/L para as concentrações de Cu(II) de 200, 300, 400 e 500 ppm e de $S_2O_3^{2-}$ de 0; 0,1; 0,2; 0,4; 0,8 e 1,2 mmol/L.

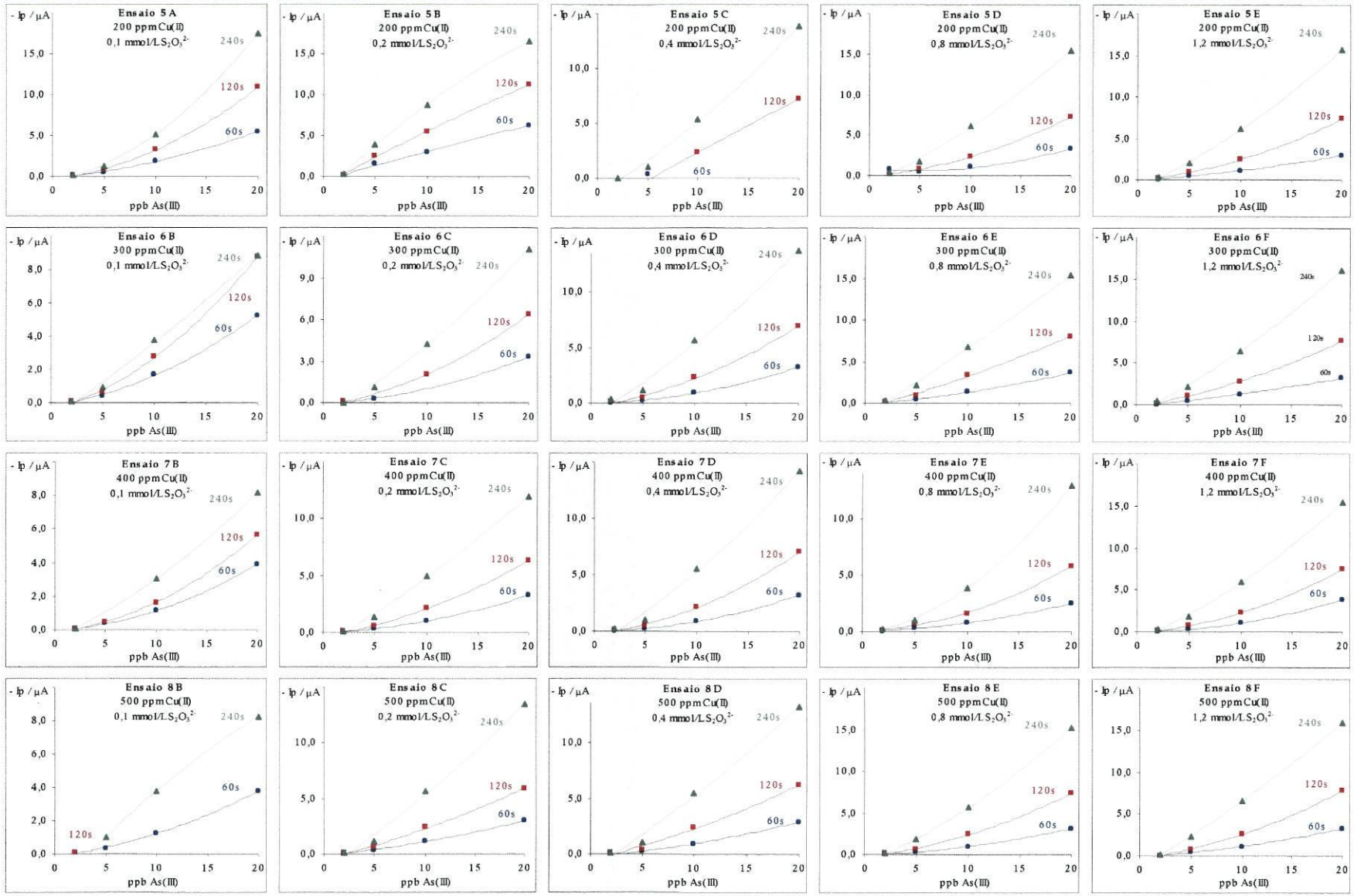


Figura II. 64- Representação gráfica da I_p *vs* |As(III)| para t_{ac} de 0, 60, 120 e 240s, em meio HCl 1 mol/L para as concentrações de Cu(II) de 200, 300, 400 e 500 ppm e de $S_2O_3^{2-}$ de 0; 0,1; 0,2; 0,4; 0,8 e 1,2 mmol/L.

4.2.3.2 - Avaliação da eficiência da redução

Para se avaliar a eficiência da redução, sobrepôs-se os voltamogramas de soluções de As(V) e As(III) da mesma concentração, em meio HCl 1 mol/L e 300 ppm de Cu(II) em $S_2O_3^{2-}$ 1,2 mmol/L e para um tempo de acumulação de 240 s, representados na Figura II. 65.

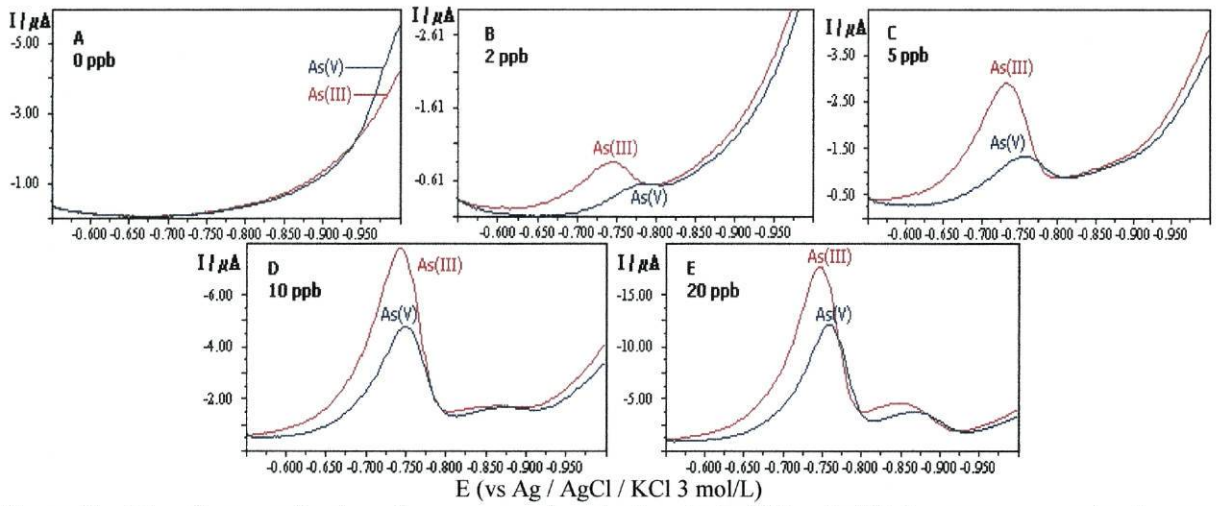


Figura II. 65 – Comparação de voltamogramas de soluções de As(III) e As(V) da mesma concentração para avaliação da eficiência da redução do As(V) a As(III) pelo $S_2O_3^{2-}$. Meio HCl 1 mol/L e 300 ppm Cu(II), na presença de 1,2 mmol/L de $S_2O_3^{2-}$ e usando um tempo de acumulação de 240 s.

Como se pode observar, as intensidade dos picos de As(III) e As(V) são diferentes, muito embora a forma dos voltamogramas seja muito semelhante, para soluções da mesma concentração e lidas no mesmo meio electrolítico e nas mesmas condições instrumentais. O pico das soluções de As(III) é sempre mais intenso do que o das soluções de As(V), o que quer dizer que a concentração de 1,2 mmol/L do redutor $S_2O_3^{2-}$ não é suficiente para reduzir completamente o As(V) a As(III). Deverão, assim, ser estudadas concentrações de redutor mais elevadas.

4.2.3.3 - Influência da ordem de adição dos reagentes para o doseamento do As(total)

Na repetição de um ensaio sobre uma solução 20 ppb em As(V) na presença de 0,80 mmol/L de $S_2O_3^{2-}$ e em meio HCl 1 mol/L e 300 ppm de Cu(II), não se obteve um pico significativo, contrariamente ao que tinha sucedido no primeiro ensaio. Dado se ter mantido todas as condições experimentais o único factor não controlado era a ordem de adição dos reagentes, até aqui aleatória, muito embora, normalmente, fosse efectuada segundo a ordem: solução padrão de As(V) ou As(III), HCl, $S_2O_3^{2-}$, Cu(II). Pensou-se, então, que a ordem pela

qual eram adicionados os reagentes poderia ser importante e influenciar a qualidade do voltamograma. Para verificar esta hipótese efectuaram-se seis ensaios em que se manteve constante a concentração de As(V), de $S_2O_3^{2-}$ e do meio electrolítico, nomeadamente, 20 ppb de As(V) em meio HCl 1 mol/L e 300 ppm de Cu(II) e 0,80 mmol/L de $S_2O_3^{2-}$. A ordem pela qual os vários reagentes foram adicionados em cada um dos ensaios foi a seguinte, tendo-se efectuado uma ligeira agitação entre cada adição de reagente e após se perfazer o volume da solução agitou-se mais vigorosamente:

1) HCl, As(V), $S_2O_3^{2-}$, Cu(II)
2) HCl, As(V), Cu(II), $S_2O_3^{2-}$
3) HCl, Cu(II), $S_2O_3^{2-}$, As(V)
4) HCl, Cu(II), As(V), $S_2O_3^{2-}$
5) HCl, $S_2O_3^{2-}$, As(V), Cu(II)
6) HCl, $S_2O_3^{2-}$, Cu(II), As(V)

Na Figura II. 66 estão representados os voltamogramas referentes aos ensaios 1 a 6.

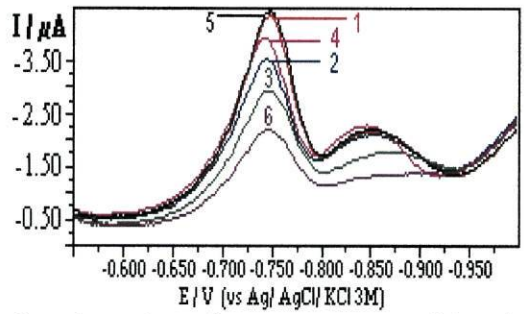


Figura II. 66 – Estudo do efeito da ordem pela qual os reagentes são adicionados sobre a intensidade do pico de As(III). Voltamogramas efectuados no meio HCl 1 mol/L, 300 ppm Cu^{2+} e 0,80 mmol/L $S_2O_3^{2-}$ para uma solução de 20 ppb de As(V). Ordem de adição dos reagentes: **1**) HCl/ As(V)/ $S_2O_3^{2-}$/ Cu^{2+}; **2**) HCl/ As(V)/ Cu^{2+}/ $S_2O_3^{2-}$; **3**) HCl/ Cu^{2+}/ $S_2O_3^{2-}$/ As(V); **4**) HCl/ Cu^{2+}/ As(V)/ $S_2O_3^{2-}$; **5**) HCl/ $S_2O_3^{2-}$/ As(V)/ Cu^{2+}; **6**) HCl/ $S_2O_3^{2-}$/ Cu^{2+}/ As(V).

O HCl foi sempre o primeiro reagente a ser adicionado uma vez que a reacção de redução com $S_2O_3^{2-}$ só se processa em meio fortemente ácido.

Observando a figura acima, verifica-se que a intensidade do pico é dependente da ordem pela qual os reagentes são adicionados.

Os ensaios **1** e **5** originam picos de intensidade idêntica e, relativamente aos restantes ensaios, são os que apresentam a maior intensidade. Verificando a ordem de adição, sobressai o facto do Cu(II) ter sido o último reagente a ser adicionado para ambos os ensaios. Por outro lado, parece ser indiferente entre si a ordem por que se adiciona o As(V) e o $S_2O_3^{2-}$.

O ensaio **6** é o que origina a menor intensidade de pico e corresponde à adição de As(V) em último lugar. Isto parece evidenciar uma inibição do $S_2O_3^{2-}$ por parte do Cu(II), quando estes dois reagentes entram em contacto sem estar ainda presente o As(V), talvez porque parte do $S_2O_3^{2-}$ tenha sido consumido na redução de algum Cu(II) a Cu(I).

Os ensaios **2**, **3** e **4** parecem estar de acordo com a possível explicação dada imediatamente acima, verificando-se que se o $S_2O_3^{2-}$ for adicionado imediatamente antes do Cu(II) (ensaios **6** e **3**) as intensidade do pico serão menores do que nos casos em que a adição do $S_2O_3^{2-}$ se faz já com o As(V) presente em solução (ensaios **2** e **4**). Por outro lado, comparando os ensaios **2** e **4**, parece que quanto mais próxima é a adição de $S_2O_3^{2-}$ à de As(V), independentemente se é adicionado primeiro um ou o outro, maior é a intensidade do pico.

Resumindo e concluindo, a ordem pela qual a adição dos reagentes deverá ser efectuada é HCl, As(V)/As(III), $S_2O_3^{2-}$, Cu(II). Para confirmar estes resultados, ou melhor, para verificar qual o resultado da adição de solução padrão de As(V) sobre uma solução já preparada, situação equivalente ao método da adição sucessiva de padrão, efectuou-se mais um ensaio que consistiu no seguinte.

Ensaio 1. Preparou-se uma solução 8 ppb em As(V) e meio HCl 1 mol/L, 400 ppm de Cu(II) e 0,80 mmol/L de $S_2O_3^{2-}$. Transferiu-se para a célula voltamétrica e registou-se o voltamograma (t_{desar} 10 min).

Adicionou-se à célula mais 8 ppb de As(V) de modo a se obter uma concentração final de 16 ppb. Registou-se o novo voltamograma da solução após mais 10min de desarejamento.

Preparou-se uma nova solução a 16 ppb de As(V) no mesmo meio e com a mesma concentração de redutor e transferiu-se para a célula. Registou-se o voltamograma da solução (t_{desar} 10 min).

Adicionou-se à célula mais 8 ppb de As(V) de modo a se obter uma concentração final de 24 ppb. Registou-se o novo voltamograma da solução após mais 10min de desarejamento.

Preparou-se uma nova solução a 24 ppb de As(V) no mesmo meio e com a mesma concentração de redutor, transferiu-se para a célula voltamétrica e registou-se o voltamograma (t_{desar} 10 min).

Os resultados estão representados na Figura II. 67, onde se verifica que a adição de solução padrão de As(V) sobre uma solução já preparada em meio HCl 1 mol/L, 0,80 mmol/L

$S_2O_3^{2-}$ e 400 ppm Cu(II) não origina um aumento na I_p como seria de prever caso a reacção de redução ocorresse imediata e completamente – compare-se os voltamogramas ***b*** e *c* ou ***d*** e ***e***.

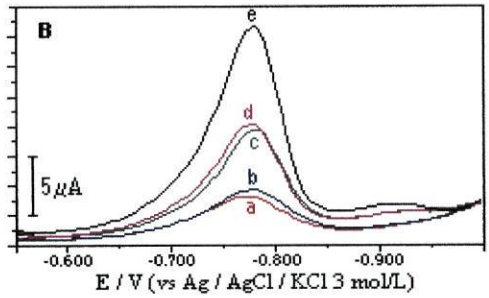


Figura II. 67 – Efeito da adição sucessiva de padrão: **a**) 8 ppb de As(V) em meio HCl 1 mol/L, 0,80 mmol/L $S_2O_3^{2-}$ e 400 ppm de Cu(II); **b**) **a** + 8 ppb As(V) = 16 ppb de As(V); **c**) 16 ppb de As(V) em meio HCl 1 mol/L, 0,80 mmol/L $S_2O_3^{2-}$ e 400 ppm de Cu(II); **d**) **c** + 8 ppb de As(V) = 24 ppb As(V); **e**) 24 ppb de As(V) em meio HCl 1 mol/L, 0,80 mmol/L $S_2O_3^{2-}$ e 400 ppm de Cu(II).

Uma conclusão importante a retirar daqui é de que não pode ser efectuada uma calibração com base em adições sucessivas de padrão sobre a mesma solução contida na célula. As soluções de calibração têm de ser preparadas independentemente. Outra conclusão é de que os ensaios de recuperação não poderão ser efectuados sobre a solução amostra que acabou de ser lida voltametricamente, sendo necessário a preparação de uma solução recuperada independente.

Todos estes aspectos tornam o método de doseamento do As(total) um pouco mais moroso relativamente ao método de doseamento do As(III).

4.2.3.4 - Estudo da concentração de HCl no meio electrolítico

Neste estudo pretende-se verificar se a concentração ideal de HCl no meio electrolítico continua a ser de 1 mol/L. Foram preparadas seis soluções a 0,01; 0,1; 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0 mol/L de HCl em meio 300 ppm de Cu(II) e 0,80 mmol/L de $S_2O_3^{2-}$ para três concentrações de As(V): 0, 2 e 5 ppb.

Procedimento Experimental

a) Para seis balões volumétricos de 100,0 mL contendo um pouco de água desionizada, adicionou-se os seguintes volumes, em mL, de HCl concentrado: 0,11; 1,1; 5,2; 10,5; 15,7 e 21,0.
b) Não se adicionou solução padrão de As(V) – soluções *brancos*.

c) Adicionou-se a cada um dos balões 0,20 mL de solução 0,40 mol/L de $S_2O_3^{2-}$ e agitou-se um pouco a solução.

d) Adicionou-se a cada um dos balões 3,0 mL de solução 10000 ppm de Cu(II) e agitou-se um pouco a solução. Perfez-se o volume com água desionizada e agitou-se vigorosamente a solução.

e) Transferiu-se a solução para o vaso voltamétrico e procedeu-se ao registo do voltamograma (t_{desar}10 min; E_d –0,40V, t_d 240s, t_{eq} 8s, *f* 500Hz, E_s 2mV, *A* 60mV).

f) Repetiu-se este procedimento mas, agora, no ponto **b)** adicionou-se 2,00±0,01 mL de solução padrão 100 ppb de As(V) – soluções a 2 ppb de As(V).

g) Voltou-se a repetir este procedimento mas no ponto **b)** adicionou-se 5,00 mL de solução padrão 100 ppb de As(V) – soluções a 5 ppb de As(V).

h) Repetiu-se uma vez mais o procedimento mas só para três soluções de HCl: 0,8; 1,0 e 1,1 mol/L. Para três balões volumétricos de 100,0±0,10 mL, no ponto **a)** adicionou-se 8,0; 10,5 e 12 mL de HCl concentrado, no ponto **b)** adicionou-se 8,00 mL de solução padrão 100 ppb de As(V) e no ponto **d)** adicionou-se 5,0 mL de solução de Cu(II) 10000 ppm – soluções 8 ppb de As(V) em meio 500 ppm de Cu(II) e HCl 0,8; 1,0 e 1,1 mol/L, com 0,80 mmol/L de $S_2O_3^{2-}$. No ponto **f)** utilizou-se uma *f* de 300 Hz e uma *A* de 40 mV.

Resultados e Discussão

Os voltamogramas das quatro soluções 0, 2, 5 e 8 ppb de As(V) para as várias concentrações de HCl estão representados na Figura II. 68.

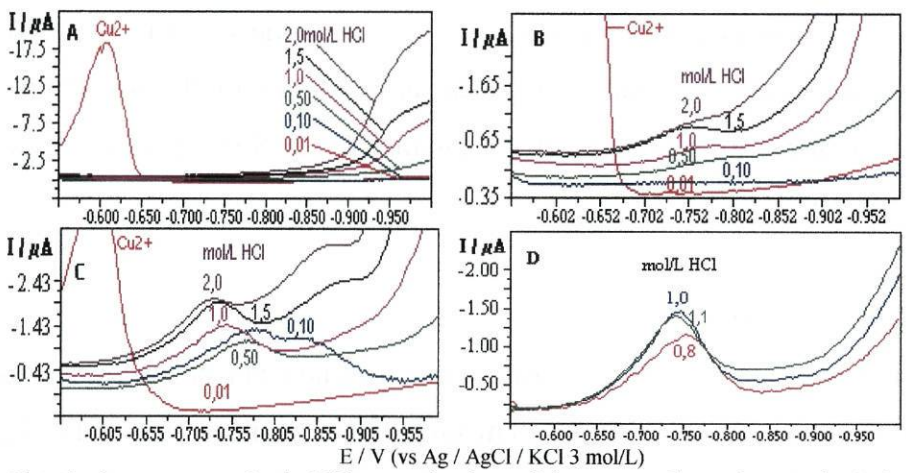


Figura II. 68 - Estudo da concentração de HCl no meio electrolítico para a determinação do As(total) sobre uma solução a **A)** 0, **B)** 2 e **C)** 5 ppb de As(V) em meio 300 ppm de Cu(II) e 0,80 mmol/L de $S_2O_3^{2-}$ (t_{desar} 10 min, E_d –0,40V, t_{ac} 240s, t_{eq} 8s, *f* 500Hz, E_s 2mV, *A* 60mV); **D)** 8 ppb de As(V) em meio 500 ppm de Cu(II) e 0,80 mmol/L de $S_2O_3^{2-}$ (t_{desar} 10 min, E_d –0,40V, t_{ac} 240s, t_{eq} 8s, *f* 300Hz, E_s 2mV, *A* 40mV). Os valores das concentrações de HCl estudadas, em mol/L, estão representados junto aos respectivos voltamogramas.

Como se pode observar, para a concentração mais baixa de HCl, 0,01 mol/L, não surge o pico do As(III) mas, curiosamente, está presente um pico referente ao Cu(II). Para concentrações superiores de HCl, o pico de Cu(II) não aparece no voltamograma porque há um deslocamento do pico para valores de E menos negativos com o aumento da concentração de HCl.

Tendo em conta a forma e intensidade do pico, as concentrações de HCl mais favoráveis parecem ser as de 1,0 e 1,5 mol/L. No entanto, para a solução de 5 ppb de As(V) (Figura II. 68 C) nota-se a presença do segundo pico para 1,5 mol/L e não para 1,0 mol/L de HCl, o que poderá interferir na medição da altura do pico. Assim, a concentração de 1,0 mol/L de HCl continua a ser considerada como a mais apropriada para a determinação do As(total), mesmo para uma concentração de Cu(II) no meio de 500 ppm (Figura II. 68 D).

4.2.3.5 - Estudo da estabilidade da solução de As(V) após preparação

Neste estudo pretende-se verificar durante quanto tempo se mantém estável a solução de As(V), após preparação em meio HCl 1 mol/L, 300 ppm Cu(II) e 0,80 mmol/L de $S_2O_3^{2-}$. Este parâmetro é importante para se inferir acerca da reprodutibilidade e robustez do método.

O tempo de estabilidade é tomado como o que decorre entre a finalização da preparação da solução e o momento da leitura voltamétrica, não se incluindo neste o tempo de desarejamento da solução na célula.

Procedimento Experimental

a) Para cada um de seis balões volumétricos de 25,0 mL contendo um pouco de água desionizada, adicionou-se 2,6 mL de HCl concentrado, 5,00 mL de solução padrão 100 ppb de As(V), 0,20 mL de solução 0,40 mol/L de $S_2O_3^{2-}$ e 0,60 mL de solução 12500 ppm de Cu(II), agitando-se um pouco a solução entre cada adição de reagente – soluções a 20 ppb de As(V).
b) Perfez-se o volume com água desionizada e agitou-se vigorosamente as soluções. Accionou-se de imediato um cronómetro para registo do tempo de repouso das soluções.
c) Após transferência para a célula voltamétrica, registou-se imediatamente o voltamograma de uma das soluções e as restantes foram sendo lidas ao longo do tempo.

Resultados e Discussão

Na Figura II. 69 e Tabela II. 11 estão representados os voltamogramas das soluções 20 ppb de As(V) aos vários tempos de estabilidade.

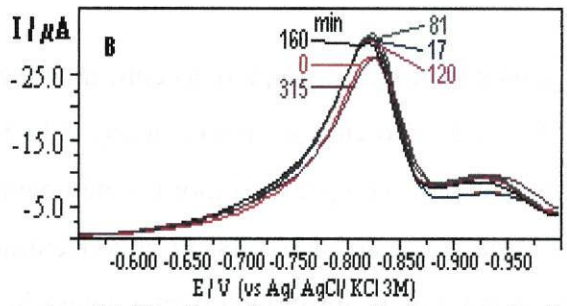


Figura II. 69 – Estudo do tempo de estabilização após preparação de uma solução **A)** 1 e **B)** 5 ppb de As(V) em meio 300 ppm de Cu(II) e 0,80 mmol/L de $S_2O_3^{2-}$. Os tempos de estabilidade testados, em min, encontram-se referenciados na figura, junto aos respectivos voltamogramas.

Tabela II. 11 - Parâmetros de pico para as soluções de 20 ppb de As(V) aos vários tempos de estabilização

t_{estab} / min	- I_p / µA	E_p / mV
0	24,93	-823
17	27,52	-818
81	28,48	-823
120	27,81	-818
160	27,31	-818
315	24,63	-823

Analisando estes dados, parece não haver alteração significativa da intensidade do pico com o tempo após a preparação da solução. A I_p para a solução lida imediatamente após a preparação ou para a solução lida passados 315 min (5h15min) é idêntica. Para os tempos intermédios de 17 a 160 min, a I_p é idêntica para todos eles, embora ligeiramente superior à dos tempos de 0 e 315 min, o que se poderá dever a um ligeira alteração na sensibilidade do método devido, por exemplo, a uma variação do ruído de fundo.

4.2.4 - Conclusão

As condições químicas e instrumentais consideradas como mais convenientes foram aquelas que possibilitaram detectar as concentrações mais baixas possíveis de As(V) e que não apresentaram picos adjacentes interferentes. Assim, analisar-se-á com mais pormenor os voltamogramas para a concentração mais baixa de 2 ppb de As(V) e de As(III).

Dos tempos de deposição testados (0, 60, 120 e 240s) o de 240s mostrou ser o tempo de deposição que origina os picos de maior intensidade, melhor forma e melhor resolução.

Quanto à melhor concentração de redutor $S_2O_3^{2-}$, as concentrações de 0,10; 0,20 e 0,40 mmol/L são de rejeitar, uma vez que os dois picos surgem muito sobrepostos, com muita má resolução, dando uma forma assimétrica ao pico, principalmente para as concentrações mais baixas de As(V) ou As(III) assim como de Cu(II). Das restantes duas concentrações de redutor testadas, 0,80 e 1,2 mmol/L, apresenta-se na Figura II. 70 e Figura II. 71 os voltamogramas correspondentes às quatro concentrações de Cu^{2+} em estudo (200, 300, 400 e 500 ppm) sobrepostos para, respectivamente, as soluções de As(V) e de As(III) e para o tempo de acumulação de 240 s.

Para a concentração de 0,80 mmol/L de $S_2O_3^{2-}$, o pico de 2 ppb de As(V) ou de As(III) é melhor definido para as concentrações de Cu(II) de 200 e 300 ppm, enquanto que para as concentrações de arsénio mais elevadas se possa considerar como concentração de Cu(II) mais favorável a de 500 ppm, dado o segundo pico ser quase inexistente.

Para a concentração 1,2 mmol/L de $S_2O_3^{2-}$, o pico de 2 ppb de As(V) ou de As(III) é bem definido para qualquer uma das concentrações de Cu(II) de 200, 300 e 400 ppm, verificando-se novamente que para as concentrações de arsénio mais elevadas as concentrações de Cu(II) de 400 e 500 ppm são as que originam uma menor intensidade para o segundo pico, o que é vantajoso dado que este funciona como interferente sobre o primeiro.

É de salientar que neste tipo de análise sobre selecção de concentrações ideais, seja de Cu(II) ou de $S_2O_3^{2-}$, é importante ter em consideração a própria forma do pico analítico resultante, neste caso o primeiro que surge ao potencial menos negativo. Dado estarem presentes dois picos, embora o segundo seja muito menos intenso que o primeiro, é necessário conseguir uma boa resolução entre eles de modo a diminuir o efeito interferente do segundo sobre o primeiro. Por outro lado, a intensidade do pico analítico deve ser o mais elevada possível de modo a permitir o doseamento na gama das baixas concentrações (< 5 ppb), ou seja, para que se possa medir com fiabilidade a altura do pico.

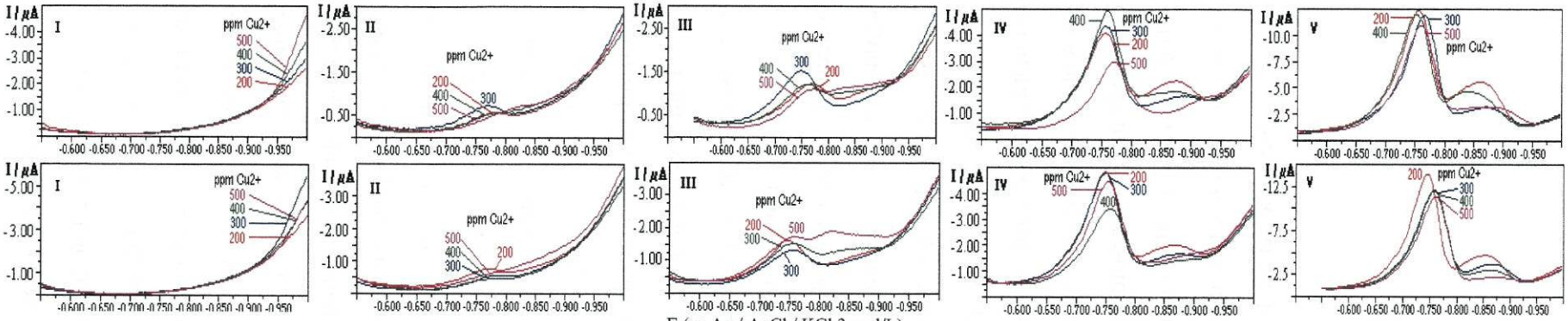


Figura II. 70 – Sobreposição dos voltamogramas para as soluções de **As(V)** referentes às concentrações de Cu(II) no meio de 200, 300, 400 e 500 ppm, para t_{ac} de 240s e para as duas concentrações mais elevadas de redutor $S_2O_3^{2-}$ testadas: **0,80 mmol/L**, voltamogramas da fila superior; e **1,2 mmol/L**, voltamogramas da fila inferior. Concentrações de **As(V)** em ppb: **I**) 0; **II**) 2,0; **III**) 5,0; **IV**) 10; **V**) 20.

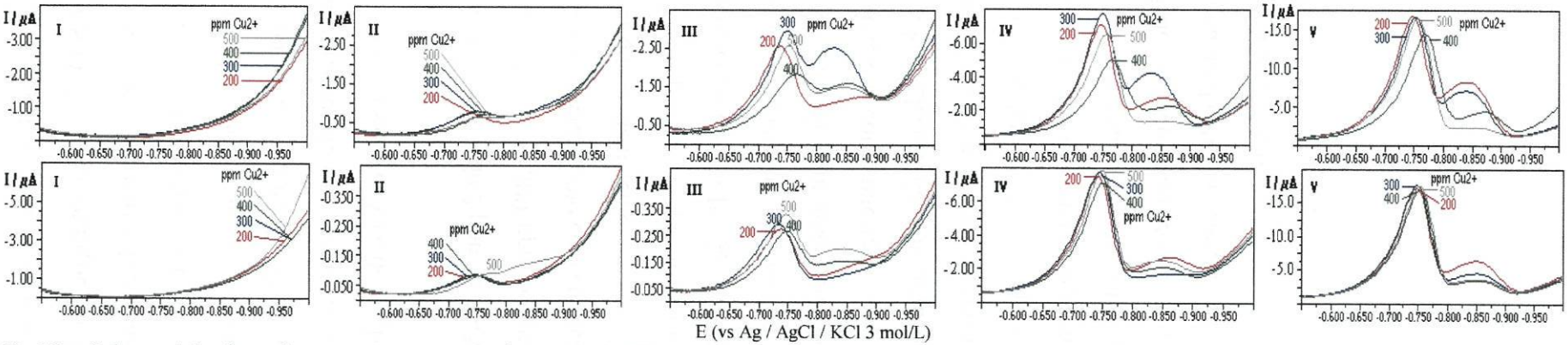


Figura II. 71 – Sobreposição dos voltamogramas para as soluções de **As(III)** referentes às concentrações de Cu(II) no meio de 200, 300, 400 e 500 ppm, para t_{ac} de 240s e para as duas concentrações mais elevdas de redutor $S_2O_3^{2-}$ testadas: **0,80 mmol/L**, voltamogramas da fila superior; e **1,2 mmol/L**, voltamogramas da fila inferior. Concentrações de **As(III)** em ppb: **I**) 0; **II**) 2,0; **III**) 5,0; **IV**) 10; **V**) 20.

É possível, no entanto, retirar algumas conclusões deste primeiro estudo sobre as condições químicas ideais para determinação do As(total).

1) Para o meio electrolítico HCl 1 mol/L e 300/ 400/ 500 ppm de Cu(II) e 1,2 mmol/L de $S_2O_3^{2-}$, para um tempo de acumulação de 240 s, consegue-se uma boa resolução entre os dois picos, sendo a intensidade do primeiro (E_p menos negativo) muito superior à do segundo (E_p mais negativo), não havendo interferência significativa deste último;
2) qualquer que seja a concentração de As(V), se no meio electrolítico não estiver presente o $S_2O_3^{2-}$ não surge nenhum pico, o que demonstra que o As(V) não é electroactivo e só quando convertido na espécie As(III) é que origina sinal voltamétrico;
3) o meio electrolítico HCl 1 mol/L, 300 a 500 ppm de Cu(II) e 0,80 a 1,2 mmol/L de $S_2O_3^{2-}$ não originam qualquer pico voltamétrico se não estiver presente As(V) e/ou As(III), o que torna este meio adequado para fins analíticos;
4) a espécie As(III) no meio HCl 1 mol/L e 200 a 500 ppm de Cu(II) torna-se praticamente electroinactiva se não estiver presente o $S_2O_3^{2-}$, voltando a adquirir electroactividade na presença deste;
5) a avaliação efectuada sobre a eficiência da reacção de redução parece demonstrar que a concentração de $S_2O_3^{2-}$ de 1,2 mmol/L não é suficiente para reduzir completamente o As(V), devendo ser testadas concentrações de redutor superiores a esta;
6) a ordem pela qual a adição dos reagentes é efectuada tem influência na intensidade do pico, devendo seguir-se a ordem HCl, As(V)/As(III), $S_2O_3^{2-}$, Cu(II);
7) para a determinação do As(total) a melhor concentração de HCl no meio electrolítico é de 1 mol/L, tal como no caso da metodologia para determinação do As(III);
8) as soluções de As(V) após preparação parecem manter-se estáveis durante, pelo menos, cerca de 5 horas, muito embora seja mais prudente sistematizar o tempo a partir do qual a solução deverá ser lida, pelo que se opta por ler imediatamente após a preparação.

Concluindo, concentrações de Cu(II) de 300, 400 ou mesmo 500 ppm, para uma concentração de redutor $S_2O_3^{2-}$ que deverá ser superior a 1,2 mmol/L, poderão ser utilizadas na determinação do As(total) desde que a concentração deste seja igual ou superior a 2 ppb. Torna-se, agora, necessário optimizar as condições instrumentais de modo a se inferir da possibilidade de melhorar o limite de quantificação, definir uma zona da curva de calibração que tenha de preferência comportamento linear, e reduzir ao máximo a presença e influência do segundo pico.

4.3 - Optimização dos Parâmetros Instrumentais para a Determinação do As(total)

O procedimento experimental para o estudo dos parâmetros instrumentais (t_{eq}, E_d, t_{ac}, f, E_s, A) na determinação do As(total) é muito idêntico ao utilizado na determinação do As(III). O varrimento catódico do potencial efectuou-se entre –0,55 V e –1,0 V. Foram sempre efectuados dois ou três voltamogramas consecutivos sobre a mesma solução, após variação no parâmetro em estudo, para confirmar o valor de intensidade do pico.

4.3.1 - Procedimento experimental

Para estudo dos parâmetros instrumentais, foram preparadas soluções de 8 ppb de As(V) em HCl 1 mol/L, 0,80 mmol/L de $S_2O_3^{2-}$ e 500 ppm de Cu(II).

a) Para um balão volumétrico de 25,00±0,04 mL contendo um pouco de água desionizada, adicionou-se 2,6 mL de HCl concentrado, 2,00±0,01 mL de solução 100 ppb de As(V), 50 µL de solução 0,4 mol/L de $S_2O_3^{2-}$ e 1,00 mL de solução 12500 ppm de Cu(II), agitando-se um pouco a solução após cada adição de reagente. Ajustou-se o volume com água e agitou-se vigorosamente a solução.

b) Após transferência desta solução para a célula voltamétrica, registaram-se voltamogramas sucessivos correspondentes às variações efectuadas para cada um dos parâmetros instrumentais estudados.

c) Os parâmetros instrumentais utilizados inicialmente foram: T 21° C; t_{desar} 10min; t_{eq} 8s; t_{ac} 240s; E_d –0,40V; f 300 Hz; E_s 2mV; A 40 mV, velocidade de agitação 2000 rpm (posição 4 no selector); tamanho da gota 3 (área ~0,52 mm^2). O valor do parâmetro em estudo foi sendo alterado mantendo-se os restantes constantes.

4.3.2 - Resultados e discussão

Tempo de desarejamento da solução na célula, t_{desar}

O tempo de desarejamento da solução na célula voltamétrica parece não ter muita influência na intensidade do pico. Observando a Figura II. 72, para o t_{desar} nulo a subida da linha de base à direita do pico é menos acentuada do que para os restantes tempos, o que é um pouco incongruente uma vez que é a presença de oxigénio na solução que origina o levantamento da linha de base devido, principalmente, à segunda onda na zona de potencial de cerca de –1 V.

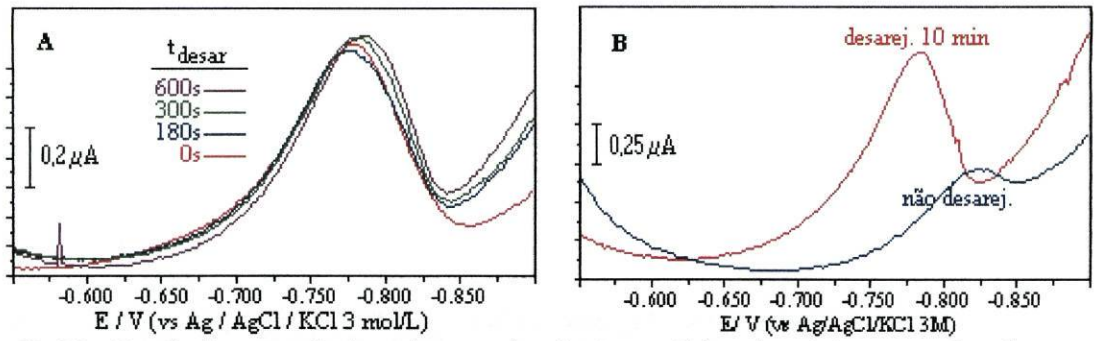


Figura II. 72 – Estudo do tempo de desarejamento da solução na célula voltamétrica, t_{desar}. Os valores testados encontram-se junto aos respectivos voltamogramas. **A**) Solução 8 ppb de As(V) em meio HCl 1 mol/L, 300 ppm de Cu(II) e 0,80 mmol/L de $S_2O_3^{2-}$; **B**) solução 4 ppb de As(V) em meio HCl 1 mol/L, 300 ppm de Cu(II) e 0,80 mmol/L de $S_2O_3^{2-}$.

Decidiu-se repetir este teste com uma solução 4 ppb de As(V) e o resultado é o representado na parte **B** da figura. O desarejamento da solução leva a um aumento notório na intensidade do pico, havendo um deslocamento do potencial de pico para a zona de potencial menos negativo.

Os comportamentos obtidos nos dois ensaios poderão estar associados a diferentes interacções entre as partículas Cu(II)/ As(III)/ $S_2O_3^{2-}$, interacções essas que dependerão, de alguma forma, da presença de O_2 em solução. Por outro lado, como para t_{desar} nulo a solução é lida quase de imediato, pode ser provável que a reacção de redução não tenha tido tempo suficiente para ocorrer por completo – o que poderia explicar a parte B da Figura II. 72.

Tempo de equilíbrio, t_{eq}

Contrariamente ao que sucede para a método de determinação do As(III), a I_p parece ser pouco dependente do tempo de equilíbrio. Como se pode observar na Figura II. 73, para t_{eq} zero nota-se, à esquerda do voltamograma, a parte final do pico de Cu(II), o que não se verifica para os outros tempos.

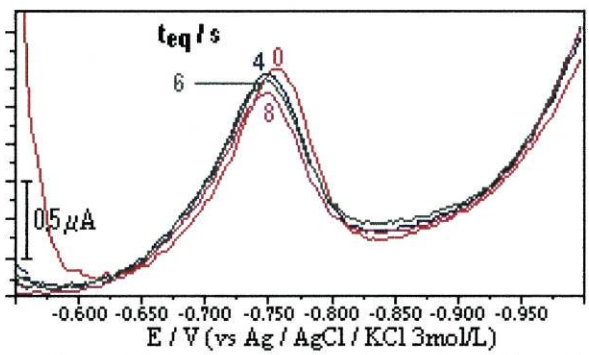


Figura II. 73 - Estudo do tempo de equilíbrio, t_{eq}, para uma solução 8 ppb de As(V) em meio HCl 1 mol/L, 500 ppm de Cu(II) e 0,80 mmol/L de $S_2O_3^{2-}$. Os valores testados encontram-se junto aos respectivos voltamogramas.

Este diferente comportamento entre a I_p e t_{eq} para o método de determinação do As(total) relativamente ao método do As(III), pode indicar diferentes processos e velocidades de difusão do arsénio à superfície da gota de Hg para uma zona mais interior e, posteriormente, para o seio da solução.

Uma vez que se seleccionou como t_{eq} 8s para o método do As(III), também se selecciona o mesmo tempo para o método do As(total), dado a I_p ser idêntica para os vários tempos testados.

Tempo de acumulação, t_{ac}

Mais uma vez os resultados para o método do As(total) são diferentes dos obtidos para o método de As(III) no que diz respeito ao tempo de acumulação. Enquanto que para As(III) existe um tempo de acumulação abaixo e acima do qual a I_p decresce, para As(total) há um aumento contínuo da I_p com o t_{ac}, como se pode observar na Figura II. 74. Esse aumento é linear até cerca de 480s, passando a encurvar para tempos superiores a este (parte **B** da figura).

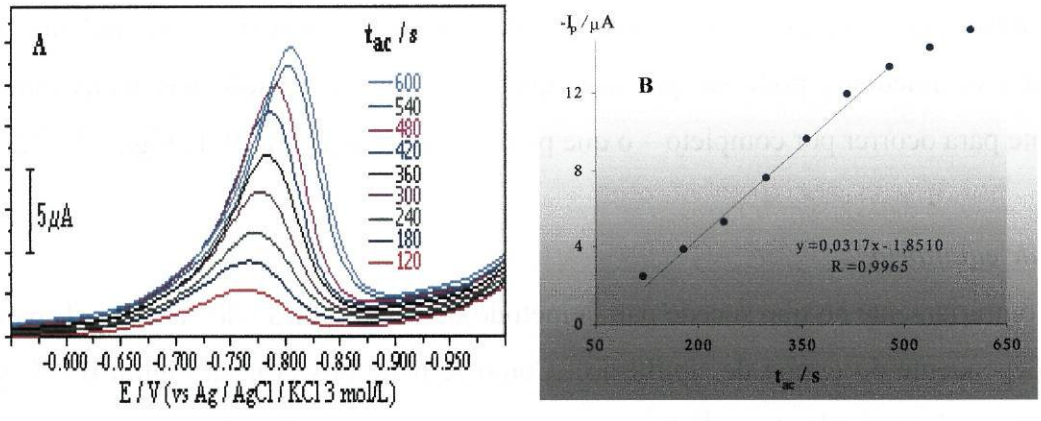


Figura II. 74 - Estudo do tempo de acumulação, t_{ac}. Os valores testados encontram-se junto aos respectivos voltamogramas. **A**) Voltamogramas para uma solução 8 ppb de As(V) em meio HCl 1 mol/L, 500 ppm de Cu(II) e 0,80 mmol/L de $S_2O_3^{2-}$; **B**) representação gráfica da variação da intensidade de pico com o tempo de acumulação.

Este comportamento talvez possa significar que existe um só tipo de composto Cu-As depositado para estas condições químico-instrumentais de determinação do As(total), contrariamente ao que pode suceder no caso do método de determinação do As(III).

Por questões práticas, ou seja, para que não se aumente demasiado o tempo de análise, adoptar-se-á 240s ou 180s para tempo de acumulação.

Potencial de deposição, E_d

Como se pode observar na Figura II. 75, os potenciais de deposição situados entre –0,40 V e –0,42 V podem considerar-se adequados, sendo a I_p máxima para –0,42 V ou –0,41 V. Convém, no entanto, salientar, aliás como já se referiu no caso do As(III), que este parâmetro depende muito das condições operacionais e, assim, uma introdução de um novo capilar de vidro do Hg pode ser suficiente para alterar um pouco o valor deste potencial.

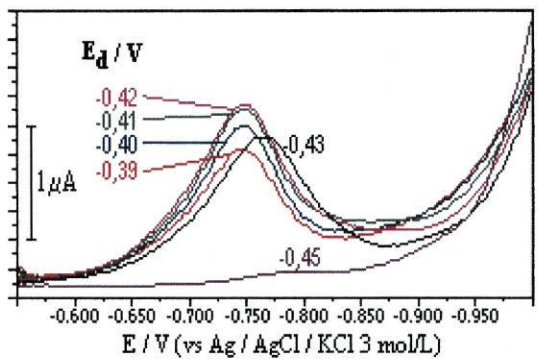


Figura II. 75 - Estudo do potencial de acumulação, E_d, para uma solução 8 ppb de As(V) em meio HCl 1 mol/L, 500 ppm de Cu(II) e 0,80 mmol/L de $S_2O_3^{2-}$. Os valores testados encontram-se junto aos respectivos voltamogramas.

Potencial de impulso, E_s

Conforme se observa na Figura II. 76, um aumento do potencial de impulso leva a um aumento na I_p mas, como já foi referido, valores acima de 4 mV reduzem o número de pontos amostrados pelo que diminuem a definição do pico.

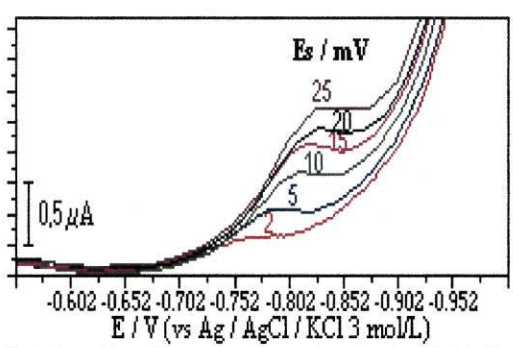


Figura II. 76 - Estudo do potencial de impulso, E_s, para uma solução 1 ppb de As(V) em meio HCl 1 mol/L, 300 ppm de Cu(II) e 0,80 mmol/L de $S_2O_3^{2-}$. Os valores testados encontram-se junto aos respectivos voltamogramas.

Amplitude da onda, A

Conforme se observa na Figura II. 77, um aumento da amplitude da onda leva a um aumento na I_p mas, ao mesmo tempo, a uma subida da linha de base à direita do pico, na zona

de *E* mais negativo. Para valores acima dos 60 mV nota-se inclusive um aumento do ruído na linha de base. Por estas razões um valor de 40 mV será o mais adequado para fins analíticos.

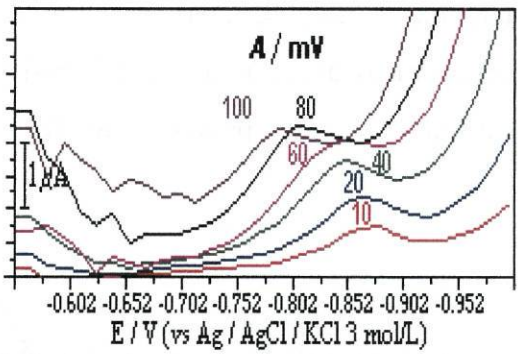


Figura II. 77 - Estudo da amplitude da onda, *A*, para uma solução 1 ppb de As(V) em meio HCl 1 mol/L, 300 ppm de Cu(II) e 0,80 mmol/L de $S_2O_3^{2-}$. Os valores testados encontram-se junto aos respectivos voltamogramas.

Frequência de onda, f

Como se pode observar na Figura II. 78, verificou-se que para frequências acima de 800 Hz o ruído da linha de base aumentava, tanto mais quanto maior fosse a frequência. Aconteceu, também, que para estas *f* mais elevadas por vezes não havia registo de pico no voltamograma. Decidiu-se, assim, adoptar uma frequência mais baixa, de 300 Hz, para diminuir também fenómenos de polarização do eléctrodo.

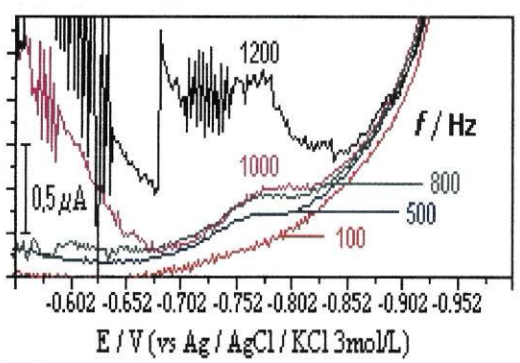


Figura II. 78 - Estudo da frequência da onda, *f*, para uma solução 1 ppb de As(V) em meio HCl 1 mol/L, 300 ppm de Cu(II) e 0,80 mmol/L de $S_2O_3^{2-}$. Os valores testados encontram-se junto aos respectivos voltamogramas.

Velocidade de agitação

Dos estudos efectuados às várias velocidades possíveis verificou-se, conforme se observa na Figura II. 79, que a I_p era máxima e idêntica entre 2000 a 3000 rpm (posições 4, 5 e 6 do selector de velocidade de rotação). Seleccionou-se o valor de 2000 rpm (posição 4), também utilizado no método do As(III).

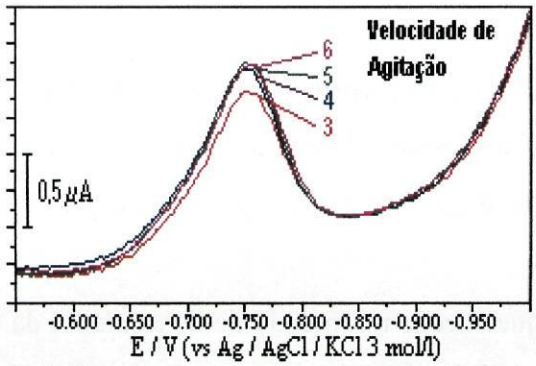


Figura II. 79 - Estudo da velocidade de agitação, para uma solução 8 ppb de As(V) em meio HCl 1 mol/L, 500 ppm de Cu(II) e 0,80 mmol/L de $S_2O_3^{2-}$. Os valores testados encontram-se junto aos respectivos voltamogramas.

Efeito da temperatura da célula

O aumento da temperatura no vaso electrolítico faz surgir um segundo pico à direita do primeiro, ou seja, na zona dos *E* mais negativos, como se pode observar na Figura II. 80.

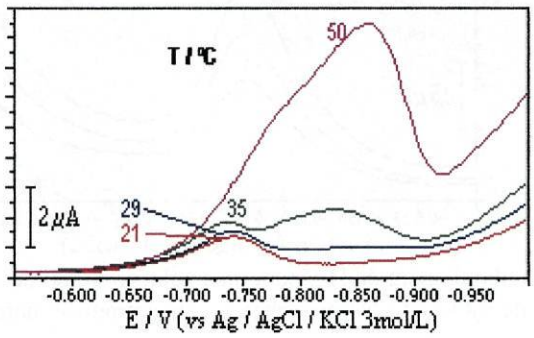


Figura II. 80 - Estudo da temperatura da solução na célula, para uma solução 8 ppb de As(V) em meio HCl 1 mol/L, 500 ppm de Cu(II) e 0,80 mmol/L de $S_2O_3^{2-}$. Os valores testados encontram-se junto aos respectivos voltamogramas.

Aos 35° C este segundo pico é já muito nítido, apresentando uma largura de pico superior à do primeiro pico mas uma I_p semelhante. Aos 50° C a I_p do segundo pico passa a ser muito superior à do primeiro, surgindo um único pico não gaussiano, muito largo, devido à sobreposição do primeiro. A esta temperatura passa-se, assim, para um novo pico que surge a um E_p diferente dos anteriores.

Resulta daqui que a melhor temperatura para a análise continua a ser os 21° C, dado o pico ser único e apresentar uma melhor forma (mais simétrica e mais fino), apresentando também a melhor linha de base (menos inclinada, dado a linha de base à esquerda e direita do pico não apresentarem uma diferença tão acentuada de nível como o que acontece para as outras temperaturas mais elevadas).

Área da gota de mercúrio

Os tamanhos 1, 2 e 3 da gota correspondem, respectivamente, a cerca de 0,25, 0,40 e 0,52 mm^2 de área, dependendo da pressão efectiva do árgon assim como do capilar de vidro utilizado. De acordo com o fabricante, é de admitir, de capilar para capilar, uma flutuação de ±10% na área da gota [92].

Contrariamente ao que sucede no método de doseamento da espécie As(III) em que para o tamanho 1 quase não surge pico, para esta metodologia de doseamento do As(total) o aumento da intensidade de corrente de pico com o tamanho da gota não é tão pronunciado, conforme se pode observar na Figura II. 81. De qualquer modo, o tamanho da gota de Hg a seleccionar é o 3, dado a I_p ser a mais elevada e ser, também, o que se seleccionou para a metodologia do As(III).

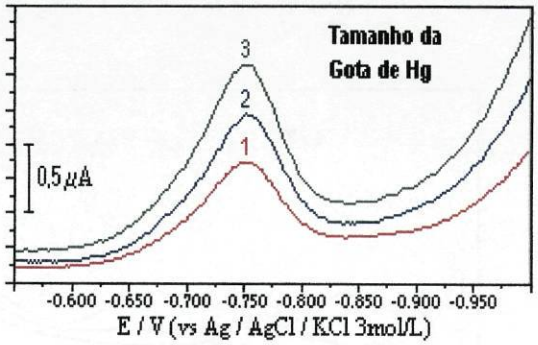


Figura II. 81 - Estudo do tamanho da gota de Hg, para uma solução 8 ppb de As(V) em meio HCl 1 mol/L, 500 ppm de Cu(II) e 0,80 mmol/L de $S_2O_3^{2-}$. Os valores testados encontram-se junto aos respectivos voltamogramas.

4.3.3 - Estudo do efeito do desarejamento das soluções de reagentes

Estudou-se o efeito na I_p do desarejamento prévio das soluções mães de As(V) e Cu^{2+}, assim como da H_2O desionizada, utilizadas na preparação da solução para leitura. Na comparação dos voltamogramas (Figura II. 82) das soluções preparadas com H_2O desionizada previamente desarejada e não desarejada observa-se que a I_p da solução não desarejada é superior à I_p da solução desarejada, tal como acontece no caso da espécie As(III) (veja-se o ponto ***3.2.4*** pág. 99). Este facto parece mostrar que existe algum efeito por parte, provavelmente, do oxigénio dissolvido na água sobre a reacção de deposição do composto intermetálico sobre a superfície da gota de Hg, ou sobre a reacção de redução que se processa na gota aquando da aplicação do "varrimento de potencial", ou sobre ambas.

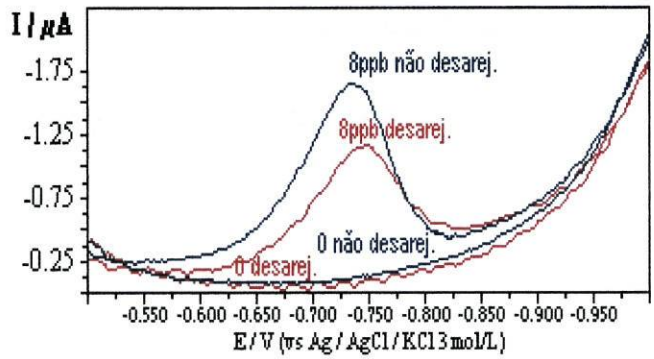


Figura II. 82 - Estudo do efeito do desarejamento da H_2O desionizada usada na preparação das soluções 0 e 8,0ppb As(V) em meio HCl 1 mol/L / 0,80mmol/L $S_2O_3^{2-}$ / 500 ppm Cu(II) (t_{desar}=10min, E_d=-0,40V, t_d=240s, t_{eq}=8s, f=300Hz, E_S=2mV, A=40mV). Para os voltamogramas assinalados com ***desarej.*** (a vermelho) a solução padrão mãe de As(V), a solução mãe de Cu^{2+} e a H_2O desionizada foram previamente desarejadas com árgon, para os voltamogramas assinalados com ***não desarej.*** (a azul) a H_2O desionizada não foi previamente desarejada com árgon.

4.3.4 - Estudo da repetibilidade e da reprodutibilidade

Repetibilidade

Para determinar a repetibilidade, efectuaram-se leituras consecutivas sobre a mesma solução, com um desarejamento de 5s entre cada leitura, para as condições t_{argon}=10min, E_d=-0,40V, t_d=240s, t_{eq}=8s, f=300Hz, E_S=2mV, A=40mV, 8,0ppb As(V) em meio HCl 1 mol/L, 0,80 mmol/L $S_2O_3^{2-}$ e 500 ppm Cu(II).

A repetibilidade foi testada sobre soluções em que a solução mãe padrão de As(V), a solução mãe de Cu^{2+} e a H_2O desionizada foram previamente desarejadas com árgon. Os resultados estão representados na Figura II. 83 e Tabela II. 12, podendo-se dizer que a repetibilidade é boa, com um desvio padrão relativo inferior a 3% para o valor médio de 10 leituras consecutivas sobre a mesma solução.

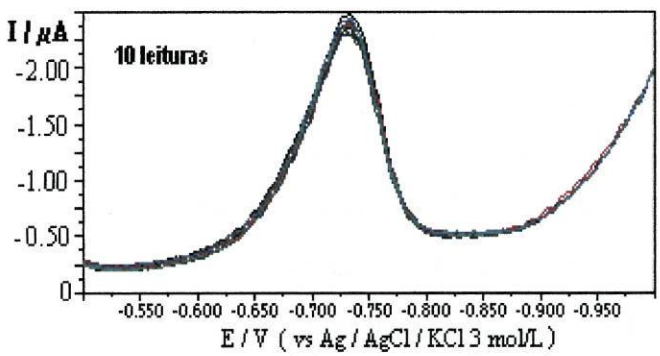


Figura II. 83 - Estudo da repetibilidade através de 10 leituras consecutivas sobre a mesma solução. t_{argon}=10min, E_d=-0,40V, t_d=240s, t_{eq}=8s, f=300Hz, E_S=2mV, A=40mV, 8,0ppb As(V), meio HCl 1 mol/L, 0,80mmol/L $S_2O_3^{2-}$ e 500ppm Cu^{2+}.

Tabela II. 12 – Ensaios de repetibilidade da leitura sobre uma solução 8 ppb em As(V) em meio HCl 1 mol/L, 0,80 mmol/L $S_2O_3^{2-}$ e 500ppm Cu^{2+}.

	E_p / mV	$-I_p$ / μA
	-734	2,152
	-732	2,151
	-734	2,074
	-734	2,187
	-732	2,267
	-734	2,168
	-732	2,099
	-732	2,194
	-732	2,172
	-734	2,218
n	**10**	**10**
Média	**-733**	**2,168**
DP	**0,011**	**0,055**
%DPR	**0,14**	**2,5**

DP - desvio padrão associado à média
DPR (%) – desvio padrão relativo percentual

Reprodutibilidade

No estudo da reprodutibilidade, preparam-se dez soluções independentes com 8 ppb de As(V) em meio HCl 1 mol/L , 0,80 mmol/L $S_2O_3^{2-}$ e 500 ppm de Cu(II), tendo as soluções mãe sido previamente desarejadas com árgon. Utilizaram-se as mesmas condições instrumentais do estudo anterior de repetibilidade. As soluções foram lidas imediatamente após a preparação, portanto, o tempo de estabilização (t_{estab}) foi nulo (Figura II. 84 **A**).

Repetiu-se o ensaio com três soluções novas mas em que se esperou duas horas após a preparação para se proceder à leitura (Figura II. 84 **B**).

Repetiu-se este ensaio, com tempo estabilização de 2 horas, mas utilizando agora soluções mãe não desarejadas (Figura II. 84 **C**).

Na Tabela II. 13 estão coligidos os parâmetros de pico correspondentes às partes **A**, **B** e **C** da Figura II. 84, tendo-se efectuado o cálculo do valor médio da I_p e respectivo desvio padrão (DP) e desvio padrão relativo percentual (%DPR).

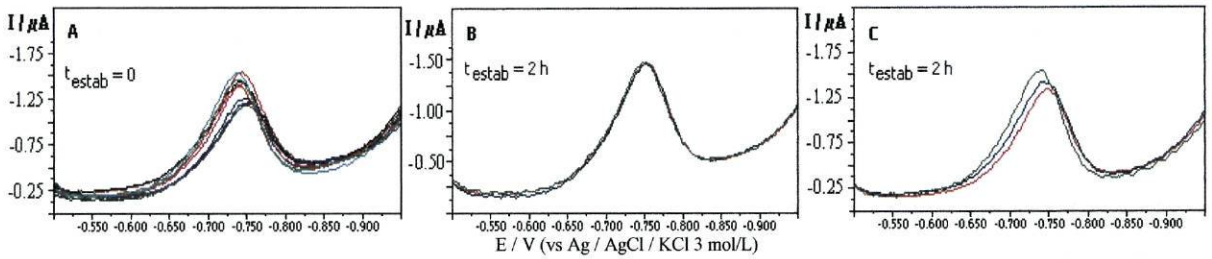


Figura II. 84- Estudo da reprodutibilidade sobre uma solução 8 ppb de As(V) em meio HCl 1 mol/L, 0,80 mmol/L de $S_2O_3^{2-}$ e 500 ppm de C(II) (t_{argon}=10min, E_d=-0,40V, t_d=240s, t_{eq}=8s, f=300Hz, E_S=2mV, A=40mV). **A)** 10 leituras sobre 10 soluções independentes lidas imediatamente após a preparação (t_{estab} = 0) e em que as soluções mãe de As(V), Cu(II) e H_2O desionizada foram previamente desarejadas com argon; **B)** 3 leituras sobre 3 soluções independentes lidas após 2 h da preparação (t_{estab} = 2h) e em que as soluções mãe de As(V), Cu(II) e H_2O desionizada foram previamente desarejadas com argon; **C)** 3 leituras sobre 3 soluções independentes lidas após 2 h da preparação (t_{estab} = 2h) e em que as soluções mãe de As(V), Cu(II) e H_2O desionizada não foram previamente desarejadas com argon.

Tabela II. 13 – Estudos de reprodutibilidade sobre soluções com 8 ppb de As(V) em meio HCl 1 mol/L, 0,80 mmol/L $S_2O_3^{2-}$ e 500 ppm de Cu(II), para tempos de estabilização 0 e de 2 h.

	t_{estab} = 0		**t_{estab} = 2 h**			
	soluções MÃE desarejadas		**soluções MÃE desarejadas**		**soluções MÃE não desarejadas**	
	E_p / mV	**- I_p / µA**	**E_p / mV**	**- I_p / µA**	**E_p / mV**	**- I_p / µA**
	-744	1,320	-754	1,268	-750	1,170
	-750	1,123	-752	1,307	-742	1,229
	-748	1,011	-754	1,271	-742	1,365
	-746	1,228	------	------	------	------
	-744	1,196	------	------	------	------
	-754	1,020	------	------	------	------
	-756	1,036	------	------	------	------
	-740	1,204	------	------	------	------
	-738	1,280	------	------	------	------
	-738	1,353	------	------	------	------
n		**10**		**3**		**3**
Média	-746	**1,177**	-753	**1,282**	-745	**1,255**
DP	6	**0,13**	1	**0,02**	5	**0,10**
%DPR	0,84	**11**	0,15	**1,7**	0,62	**8,0**

Conforme se pode observar, para o tempo de estabilização zero o DPR associado à média das intensidades de pico é de 11%, o que é um pouco elevado mas que será ainda aceitável para este nível de concentrações na zona dos baixos ppb. Se se observar a Figura II. 84 **A** nota-se a existência de dois grupos de resultados, razão porque se obteve este valor relativamente elevado para o DPR. Para o tempo de estabilização das soluções de leitura de 2 horas, o número de ensaios efectuados foi reduzido mas pode-se verificar que indiciam uma

boa reprodutibilidade, sendo esta superior no caso em que as soluções mães (à excepção do HCl) foram previamente desarejadas com árgon.

Destes estudos é possível verificar que não há necessidade da solução se manter em estabilização após preparação, uma vez que as I_p das soluções lidas imediatamente e após 2 h de estabilização são idênticas (aliás como já se tinha verificado no ponto *4.2.3.5*, pág. 149).

O desarejamento das soluções mãe não parece influir grandemente na reprodutibilidade nem na estabilidade das soluções de leitura, pelo que não será mais considerado até porque torna o processo de análise mais caro e moroso. Pensa-se que a reprodutibilidade poderá ser melhorada se se efectuar uma limpeza mais cuidada da célula entre leituras, nomeadamente, lavar com HCl 1:4 após cada cinco leituras.

4.4 - Reavaliação da Concentração do Redutor ($S_2O_3^{2-}$) Após a Optimização dos Parâmetros Instrumentais

Após a optimização dos parâmetros instrumentais e dado se ter verificado anteriormente (ponto *4.2.3.2*, pág. 144) que a concentração de anião tiossulfato de 1,2 mmol/L não parecia ser suficiente para reduzir completamente o As(V), procedeu-se a um novo estudo da quantidade de redutor.

Procedimento experimental

As condições de meio electrolítico e instrumentais que foram utilizadas em todos os ensaios foram as seguintes: meio HCl 1 mol/L, concentração de $S_2O_3^{2-}$ em estudo e 500 ppm de Cu(II); t_{argon}=10min, E_d=-0,40V, t_d=240s, t_{eq}=8s, f=300Hz, E_s=2mV, A=40mV. As concentrações de $S_2O_3^{2-}$ estudadas foram 0,40; 0,80; 1,6; 2,0; 2,4; 3,2 e 4,0 mmol/L, para duas concentrações de As(V) de 2 e 20 ppb. As soluções foram preparadas e lidas imediatamente, o que corresponde a um tempo de estabilização zero.

Repetiu-se depois o ensaio para as concentrações de $S_2O_3^{2-}$ de 0,80; 2,4 e 3,2 mmol/L para duas concentrações de **As(III)** de 2 e 20 ppb.

Procedimento para as soluções de As(V)

a) Para um balão volumétrico de 25,00±0,04 mL, adicionou-se um pouco de H_2O desionizada, 2,6 mL de HCl concentrado, 0,50±0,007 mL de solução padrão 100 ppb de As(V), 100 µL de solução 0,10 mol/L de $S_2O_3^{2-}$ e 1,00 mL de solução 12500 ppm de Cu(II), agitando-se um pouco a solução após cada adição de reagente. Perfez-se o volume

com água desionizada e agitou-se vigorosamente a solução - solução 2 ppb de As(V) com 0,40 mmol/L de $S_2O_3^{2-}$.

b) Transferiu-se de imediato a solução para a célula e registou-se o respectivo voltamograma.

c) Repetiu-se o procedimento mais seis vezes, correspondendo a alterações da concentração do redutor: no ponto a) pipetou-se, independentemente, 200, 400, 500, 600, 800 e 1000 µL de solução 0,10 mol/L de $S_2O_3^{2-}$ de modo a obter as soluções 2 ppb de As(V) com, respectivamente, 0,80; 1,6; 2,0; 2,4; 3,2 e 4,0 mmol/L de $S_2O_3^{2-}$.

d) Repetiu-se esta série de ensaios para uma concentração de As(V) de 20 ppb: no ponto a) pipetou-se 5,00±0,015 mL de solução padrão 100 ppb de As(V).

Procedimento para as soluções de As(III)

O procedimento é igual ao anterior, mas agora utiliza-se uma solução padrão 100 ppb de As(III) em vez de As(V). Reduziram-se também as concentrações de redutor testadas para as seguintes três: 0,80; 2,4 e 3,2 mmol/L $S_2O_3^{2-}$.

Resultados e discussão

Os resultados de todos estes ensaios estão representados na Figura II. 85.

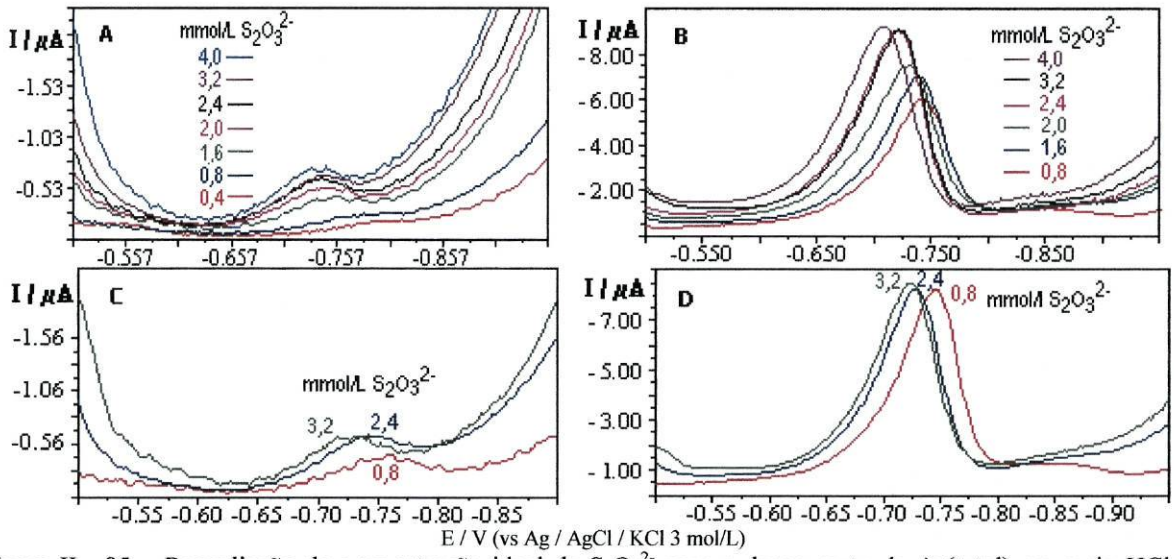


Figura II. 85 – Reavaliação da concentração ideal de $S_2O_3^{2-}$ para o doseamento de As(total) em meio HCl 1 mol/L e 500 ppm de Cu(II). **A)** 2 ppb de As(V); **B)** 20 ppb de As(V); **C)** 2 ppb de As(III); **D)** 20 ppb de As(III). As concentrações do redutor $S_2O_3^{2-}$ estão referenciadas junto aos voltamogramas, em mmol/L.

Verifica-se que a I_p para as soluções de As(V) aumenta com a concentração de $S_2O_3^{2-}$ de 0,80 a 2,4 mmol/L, atingindo a intensidade de pico máxima a 2,4 mmol/L e mantendo-se sensivelmente ao mesmo valor entre 2,4 e 4,0 mmol/L.

Relativamente ao E_p, o aumento da concentração do redutor faz deslocar o pico para a zona de potencial menos negativo, o que pode melhorar a sensibilidade do método uma vez que o pico se afasta da zona onde começa a surgir o pico do hidrogénio.

Para as soluções de As(III) passa-se algo semelhante às de As(V), muito embora neste caso as I_p atinjam valores semelhantes para a concentração de 0,80 mmol/L de $S_2O_3^{2-}$, portanto, a uma concentração mais baixa do que no caso do As(V), o que pode ser explicável pelo facto do As(III) estar já na forma reduzida.

Há dois pontos importantes a ter em consideração neste estudo que podem indicar que a redução está completa:

1) a concentração de $S_2O_3^{2-}$ a partir da qual há estabilização na I_p para as soluções de **As(V)**;
2) a concentração de $S_2O_3^{2-}$ a partir da qual são comparáveis as intensidades de pico para soluções de As(III) e As(V) de concentrações idênticas.

Compare-se então, na Figura II. 86, os voltamogramas entre soluções da mesma concentração de As(III) e As(V), para as concentrações de redutor de 2,4 e 3,2 mmol/L, para que se possa avaliar a eficiência da redução.

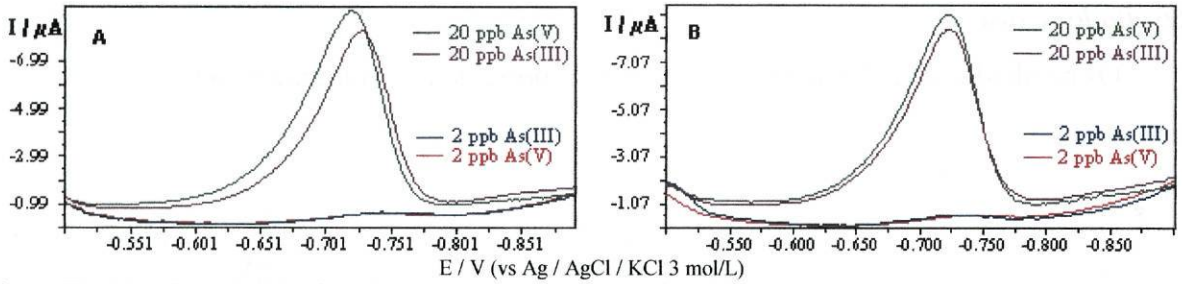


Figura II. 86 – Comparação de voltamogramas de soluções da mesma concentração (2 e 20 ppb) de As(V) e As(III) em meio HCl 1 mol/L e 500 ppm de Cu(II), para um mesmo valor de $S_2O_3^{2-}$. **A)** 2,4 mmol/L de $S_2O_3^{2-}$; **B)** 3,2 mmol/L de $S_2O_3^{2-}$.

Como se pode observar, a I_p para a concentração de 2 ppb de As(III) e 2 ppb de As(V) é idêntica, para qualquer das duas concentrações de $S_2O_3^{2-}$. Para as concentrações de 20 ppb de As(III) e 20 ppb de As(V), a semelhança entre os voltamogramas e I_p é mais notória para a concentração de $S_2O_3^{2-}$ de 3,2 mmol/L, podendo a diferença observada resultar de meros erros aleatórios sempre presentes em qualquer método analítico. Daí que se tenha adoptado uma concentração de $S_2O_3^{2-}$ de 3,2 mmol/L.

Para completar o estudo da concentração mais adequada de $S_2O_3^{2-}$, avaliou-se novamente a estabilidade da solução com o tempo. Prepararam-se soluções de As(V) de 2 e 20 ppb em meio HCl 1 mol/L, 3,2 mmol/L de $S_2O_3^{2-}$ e 500 ppm de Cu(II) e deixaram-se em repouso até ao dia seguinte, sendo lidas após 27h. Os resultados estão representados na

Figura II. 87 e Tabela II. 14, verificando-se, uma vez mais, que o tempo de estabilização da solução não influi significativamente na intensidade e forma do pico.

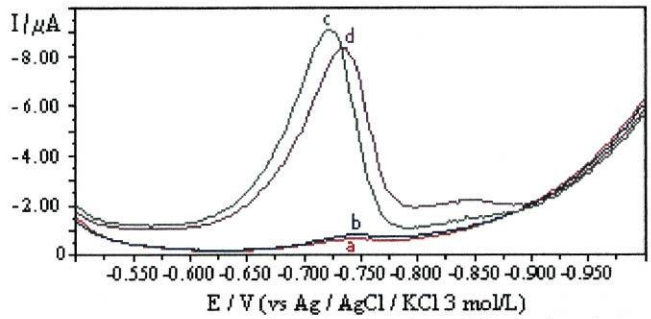


Figura II. 87 – Comparação de voltamogramas de soluções de As(V) de igual concentração, em meio HCl 1 mol/L, $S_2O_3^{2-}$ 3,2 mmol/L e Cu(II) 500 ppm, mas com tempos de estabilização diferentes: **a**) 2 ppb de As(V) para t_{estab} = 0; **b**) 2 ppb de As(V) para t_{estab} = 27 h; **c**) 20 ppb de As(V) para t_{estab} = 0; **d**) 20 ppb de As(V) para t_{estab} = 27 h.

Tabela II. 14 – Valores da I_p para as soluções de As(III) e As(V) para o meio HCl 1 mol/L, $S_2O_3^{2-}$ 3,2 mmol/L e 500 ppm de Cu(II), para os dois tempo de estabilização estudados: 0 e 27 h.

ppb As(V)	I_p / µA	
	t_{estab} = 0	t_{estab} = 27 h
2,0	0,497	0,604
20	7,898	7,327

Concluindo:

- para a concentração de $S_2O_3^{2-}$ de 3,2 mmol/L, a I_p e forma dos voltamogramas para as soluções de As(III) são muito semelhantes às do As(V), indicando que a redução é completa;
- para um tempo de estabilidade de 27 horas não se observou uma variação muito acentuada na I_p, havendo um ligeiro deslocamento do E_p para valores mais negativos;
- para tempo de estabilidade zero, ou seja, para soluções lidas imediatamente após a preparação, a I_p aumenta mais acentuadamente com o aumento da concentração do $S_2O_3^{2-}$ até 2,4 mmol/L, mantendo-se sensivelmente constante para os valores de 2,4; 3,2 e 4,0 mmol/L;
- o E_p vai-se deslocando para valores mais positivos com o aumento da concentração do $S_2O_3^{2-}$ de 0,4 a 2,4 mmol/L, mantendo-se no mesmo valor entre 2,4 e 3,2 mmol/L, para voltar a deslocar-se para valores de potencial mais positivo de 3,2 para 4,0 mmol/L.
- o valor adoptado para a concentração de $S_2O_3^{2-}$ foi de 3,2 mmol/L, dado a melhor eficiência da reacção ocorrer para este valor.

4.5 - Resumo das Condições Químicas e Instrumentais Optimizadas para a Determinação do As(total)

Na Tabela II. 15 resume-se o conjunto de parâmetros considerados ideais com vista à obtenção do maior grau de sensibilidade possível e melhor limite de quantificação para o método voltamétrico *SWCSV* para determinação do As(total).

Tabela II. 15 – Condições químicas e instrumentais optimizadas para a determinação do As(total)

PARÂMETRO	VALOR
$t_{desarej}$	10 min
E_d	-0,40V a –0,42V
t_{ac}	180 a 300 s
t_{eq}	8 s
E_s	2 mV
A	40 mV
f	300 a 500 Hz
zona de varrimento catódico	-0,55 a –1,0 V
concentração de HCl	1 mol/L
concentração de $S_2O_3^{2-}$	3,2 mmol/L
concentração de Cu(II)	300 a 500 ppm
$V_{agitação}$	2000 rpm (posição 4 no *stand* VA663)
tamanho da gota de Hg	$\approx$ 0,52 mm^2 (posição 3 no *stand* VA663)
$T_{célula}$	20 a 23 °C

Mais uma vez se salienta que estes parâmetros são ***operacionais***, podendo haver pequenas variações, nomeadamente, para o E_d, por alteração, por exemplo, do capilar de vidro do eléctrodo de Hg.

4.6 - Estudo das Curvas de Calibração para o Método de Determinação do As(total)

Utilizando soluções padrão de As(V), procedeu-se ao estudo da forma da curva de calibração de modo idêntico ao já descrito para o caso do método de determinação do As(III).

4.6.1 - Procedimento experimental

a) Para um balão volumétrico de 25,00±0,04 mL, contendo um pouco de H_2O desionizada, adicionou-se, pela seguinte ordem, 2,6 mL de HCl concentrado, 50 µL de solução $S_2O_3^{2-}$

0,40 mol/L e 0,50 mL de solução 15000 ppm de Cu(II), agitando-se um pouco a solução entre cada adição de reagente. Perfez-se o volume com H_2O desionizada e agitou-se vigorosamente a solução.

b) Transferiu-se a solução para a célula voltamétrica e procedeu-se ao registo do voltamograma – solução *branco* em HCl 1 mol/L, 0,8 mmol/L de $S_2O_3^{2-}$ e 300 ppm de Cu(II) – sob as condições instrumentais de t_{desar} 10min, t_d 240s, E_d -0,40V, *f* 500-800-1000-1200 Hz, E_s 2 mV, *A* 60 mV.

c) Preparou-se uma série de soluções padrão independentes de **As(V)**, na gama de 1 a 100 ppb, como o descrito no ponto **a)**, introduzindo a adição do volume da solução padrão de trabalho 250 ppb de As(III) logo após a adição do HCl.

d) Procedeu-se ao registo dos voltamogramas – solução com 1 ppb de As(V) em HCl 1 mol/L, 0,8 mmol/L de $S_2O_3^{2-}$ e 300 ppm de Cu(II).

e) Repetiu-se o ponto **c)** mas, agora, utilizando uma solução padrão de trabalho de 250 ppb de **As(III)**.

f) Repetiu-se este procedimento de **a)** a **c)** mas, agora, para uma concentração de $S_2O_3^{2-}$ de 3,2 mmol/L (pipetou-se 200 µL da solução mãe 0,40 mol/L de $S_2O_3^{2-}$).

4.6.2 - Resultados e discussão

As primeiras curvas de calibração representativas da variação da I_p com a concentração do As(V) tentaram abranger uma gama alargada de concentrações, entre 1 a 100 ppb, assim como vários valores de frequência de onda aplicada, de modo a que fosse possível observar qual a tendência geral para a curva, quais as zonas de comportamento linear e qual o efeito da frequência na gama de linearidade da curva.

Na Figura II. 88 estão representadas as curvas de calibração obtidas para quatro valores de frequência, na gama de concentrações de 1 a 100 ppb, correspondendo a **A** as curvas obtidas a partir de soluções padrão de As(V) e a **B** as obtidas a partir de soluções padrão de As(III).

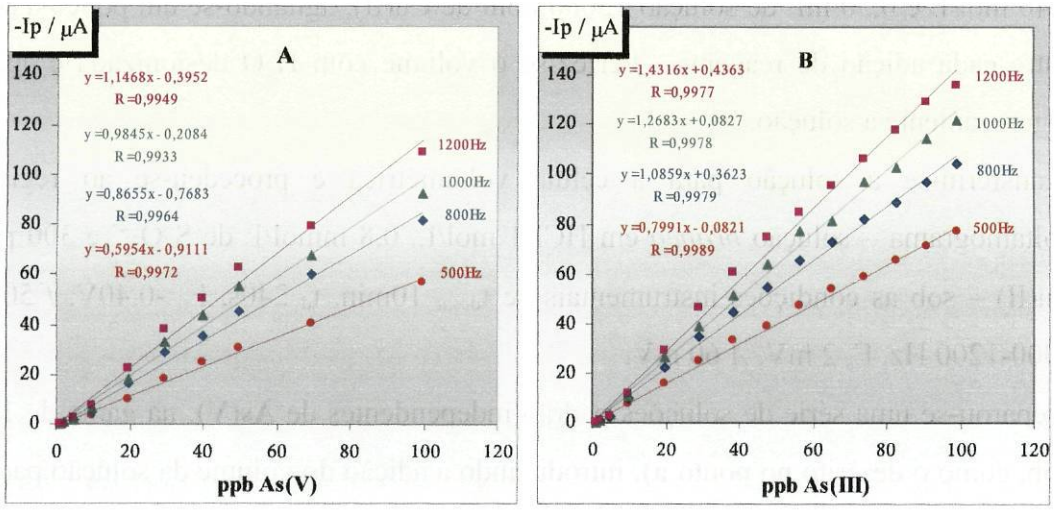


Figura II. 88 – Curvas de calibração na gama de concentrações de 1 a 100 ppb, obtidas a partir de soluções padrão de: **A)** As(V) e **B)** As(III), para quatro valores de frequência: (●) 500, (◆) 800, (▲) 1000 e (■) 1200 Hz. Meio HCl 1 mol/L, 0,80 mmol/L de $S_2O_3^{2-}$ e 300 ppm de Cu(II).

As correlações obtidas para estas curvas podem ser descritas por uma equações do tipo linear, muito embora o grau de correlação não seja muito bom. Isto deve-se ao facto da curva poder-se dividir em duas zonas com comportamento linear, uma de 0 até cerca de 40 ppb e outra de 40 a 100 ppb. Por outro lado, a qualidade da correlação linear tende a diminuir com o aumento da frequência. Posto isto, obtiveram-se mais duas curvas de calibração mas, agora, usando uma frequência mais baixa, de 300 Hz, para tentar aumentar a zona de linearidade, e uma concentração de Cu(II) e de $S_2O_3^{2-}$ no meio mais elevadas, respectivamente de 500 ppm e de 3,2 mmol/L, com vista a compensar a perda de sensibilidade por decréscimo da frequência.

Na Figura II. 89 estão representados os resultados obtidos. Como se pode observar e tal como sucedeu para o caso do método de determinação do As(III), para valores de concentração inferiores a 4 ppb pode-se definir uma zona muito restrita com comportamento linear mas cujo declive é diferente da zona linear correspondente à gama de concentrações de 4 a 100 ppb. Dado que, como já foi dito, na maioria das águas naturais o As(total) é inferior a cerca de 20 ppb, será de optimizar uma gama de concentrações entre 0 e, no máximo, 20 ppb, subdividindo-a em duas zonas mais restritas: uma entre 0 e 4 ppb para cálculo de concentrações de As(total) em amostras cujo valor seja inferior a 4 ppb; e outra entre 4 e 20 ppb para concentrações que sejam superiores a 4 ppb.

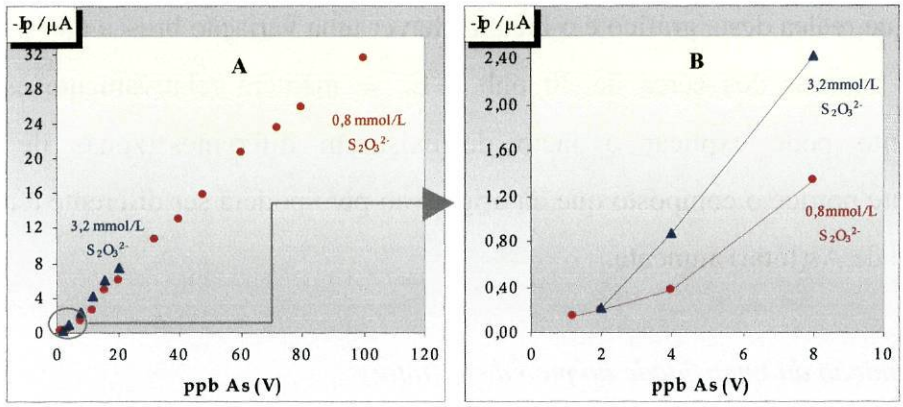


Figura II. 89 - Curva de calibração na gama de concentrações de 1 a 100 ppb, obtida a partir de soluções padrão de As(V), usando uma *f* de 300 Hz, em meio HCl 1 mol/L, 500 ppm de Cu(II) e duas concentrações de $S_2O_3^{2-}$ de (●) 0,80 e (▲) 3,2 mmol/L. **A)** totalidade dos pontos ensaiados **B)** pormenor da curva na zona dos 0 a 8 ppb.

Verifica-se, mais uma vez, que a concentração de $S_2O_3^{2-}$ de 3,2 mmol/L origina I_p ligeiramente superiores à concentração de 0,8 mmol/L, pelo que deverá ser essa a concentração a utilizar de futuro.

Na Figura II. 90 está representado graficamente o modo como o E_p varia em função da concentração de As(total).

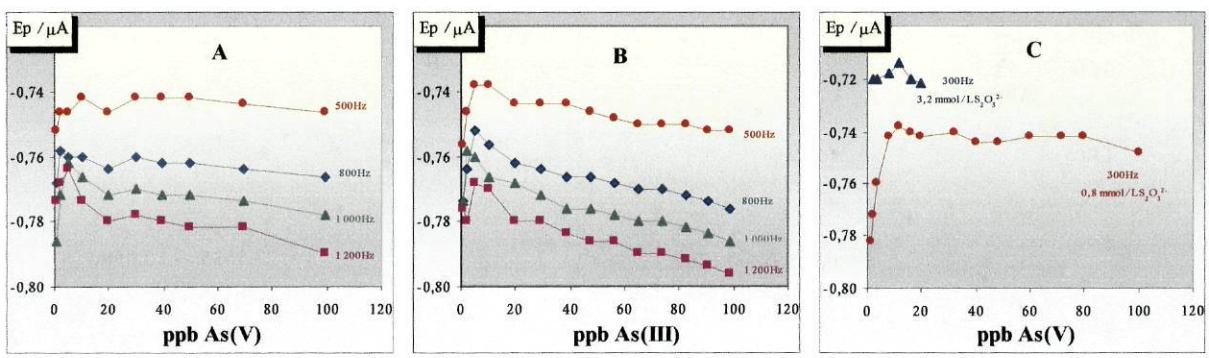


Figura II. 90 – Variação do potencial de pico, E_p, em função da concentração de As(total), na gama de concentrações de 1 a 100 ppb, obtidas a partir de soluções padrão de: **A)** As(V) para quatro valores de frequência: (●) 500, (◆) 800, (▲) 1000 e (■) 1200 Hz; **B)** As(III), para quatro valores de frequência: (●) 500, (◆) 800, (▲) 1000 e (■) 1200 Hz; **C)** As(V) para um valor de frequência de 300Hz e dois valores de concentração de $S_2O_3^{2-}$: (●) 0,8 e (▲) 3,2 mmol/L. Meio HCl 1 mol/L, 0,80 mmol/L de $S_2O_3^{2-}$ e 300 ppm de Cu(II) para **A)** e **B)** e 500ppm Cu(II) para **C)**.

Observa-se uma tendência geral para um deslocamento do potencial para valores menos negativos até cerca de 5 ppb, havendo depois um deslocamento progressivo, embora de um modo suave, para valores de potencial mais negativos com o aumento da concentração. Esse deslocamento é mais acentuado para as frequências mais elevadas, nomeadamente 1200 Hz. Deve-se salientar que a frequência de 1200 Hz está fora de questão como frequência a utilizar para fins analíticos, uma vez que os voltamogramas obtidos apresentaram bastante ruído.

Algo que realça deste gráfico é o facto de haver uma variação brusca no E_p até cerca dos 5 ppb e só a partir dos cerca de 20 ppb o E_p se mantém relativamente estável. Este comportamento pode explicar o facto de existirem diferentes zonas de linearidade, provavelmente porque o composto que dá origem ao pico poderá ser diferente à medida que a concentração de As(total) aumenta.

Modo de definição da intensidade do pico de As(total)

Para o método de determinação do As(total), à semelhança do efectuado no método de determinação do As(III), verificou-se qual dos dois parâmetros de pico, altura ou área, originaria curvas de melhor linearidade em função da concentração de As(total), numa gama de concentrações de 1 a 20 ppb. Se se comparar o grau de correlação entre as rectas *Altura vs concentração As(V)* e *Área vs concentração As(V)* (Figura II. 91) verifica-se que são semelhantes para ambas as curvas. Optou-se assim por utilizar a altura de pico para a quantificação de As(total) dado ser o modo utilizado para o método de determinação do As(III).

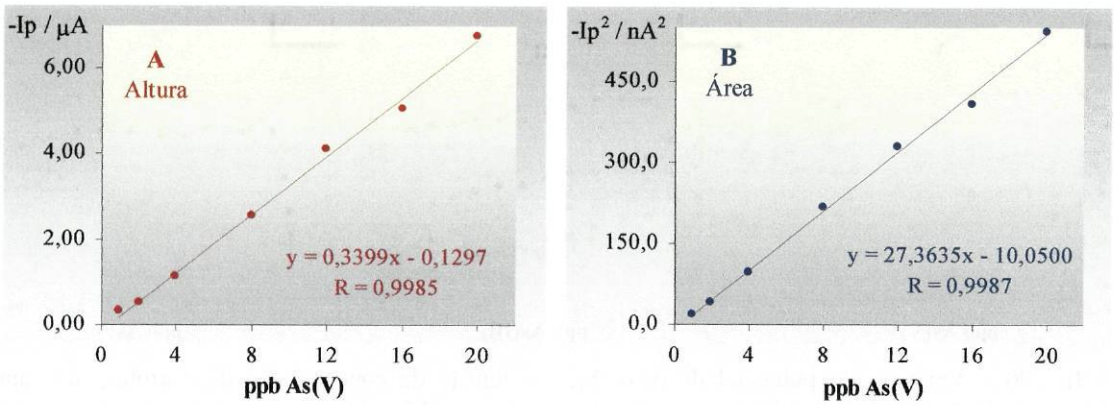


Figura II. 91 - Representação gráfica da (A) altura de pico e da (B) área de pico em função da concentração de As(V).

Os vários métodos de definir os pontos da linha de base para a medição da altura de pico foram já descritos no ponto ***3.5.2***, pág. 109, para o método da determinação do As(III).

Na Figura II. 92 ilustram-se as curvas de calibração obtidas pelos *métodos 1* e *3*.

Resulta, assim, que o método adoptado para medição da altura de pico será o *método 3*, em que o utilizador define os pontos de linha de base pressupondo que o pico deverá teoricamente apresentar linhas de base idênticas à esquerda e direita do pico.

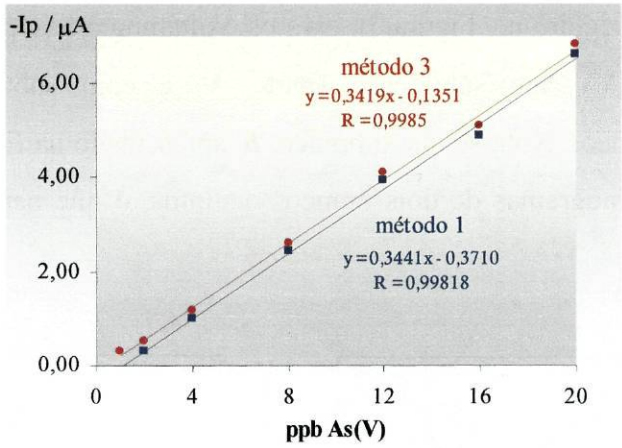


Figura II. 92 – Curvas de calibração obtidas pelo *método 1* (■) automático (2 pontos de linha de base / método da tangente) e pelo método 3 (●) semi-automático (2 pontos de linha de base situados à mesma altura e definidos pelo utilizador / método da recta paralela ao eixo dos *xx*).

Outra das possibilidades, também já referidas no ponto ***3.5.2***, é a subtracção do voltamograma referente ao branco, que pode melhorar o limite de detecção. Para verificar qual a melhoria introduzida pela subtracção do voltamograma do branco utilizou-se a curva de calibração anterior (Figura II. 92) e representou-se graficamente a I_p calculada pelo *método 3*, antes (**curva 1**) e após (**curva 2**) a subtracção do branco (Figura II. 93).

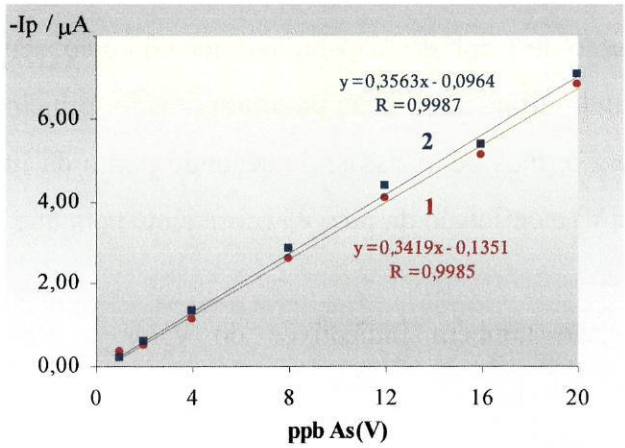


Figura II. 93 – Curvas de calibração para As(V) em meio HCl 1 mol/L, 300 ppm de Cu(II) e 3,2 mmol/L de $S_2O_3^{2-}$ obtidas: 1) sem subtracção do voltamograma do branco (●); 2) com subtracção do voltamograma do branco (■).

Como se pode observar, as curvas divergem um pouco na zona superior da curva; no entanto, a que apresenta uma ordenada na origem menor é a correspondente à subtracção do branco, o que significa que será possível detectar concentrações um pouco inferiores às do método sem subtracção do branco.

Apresenta-se a seguir, na Figura II. 94, os voltamogramas para soluções de baixa concentração em As(V) sem subtracção (parte **A**) e com subtracção (parte **B**) dos voltamogramas do branco. Note-se que o branco, ***b***, apresentado na figura **B** é o resultado da subtracção entre voltamogramas de dois brancos distintos, o que permite também avaliar a qualidade do branco.

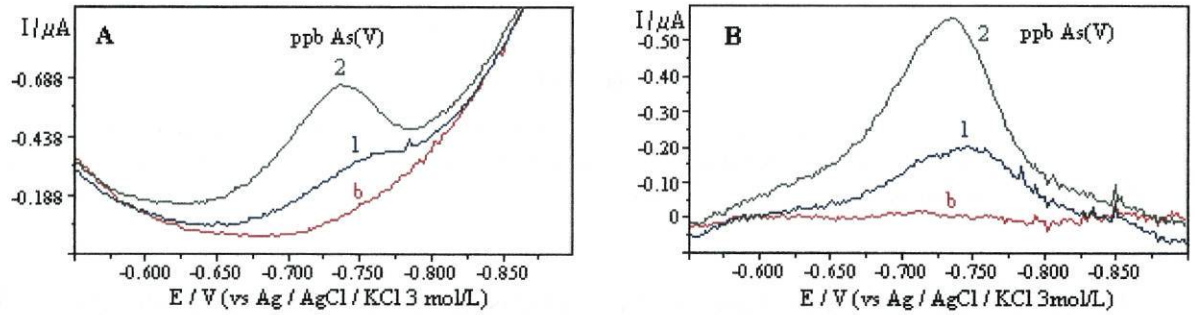


Figura II. 94 – Aspecto dos voltamogramas de soluções de baixa concentração em As(V) (1 e 2 ppb): **A)** antes de se subtrair o voltamograma do branco; **B)** depois de se subtrair o voltamograma do branco. Na figura **A** ***b*** corresponde ao voltamograma do branco e na figura **B** ***b*** corresponde ao voltamograma resultante da subtracção entre voltamogramas de dois brancos. O branco corresponde ao meio electrolítico HCl 1 mol/L, 300 ppm Cu(II) e 3,2 mmol/L de $S_2O_3^{2-}$.

Como se pode observar, a subtracção do voltamograma do branco lineariza a linha de base, tornando a forma do pico mais simétrica o que facilita o processo de medição da altura do pico. Para uma solução de 1 ppb de As(V) a definição do pico, sem subtracção do branco, não é muito clara tornando difícil a medição da altura devido, principalmente, à incerteza na definição da posição, em termos de abcissas, do segundo ponto da linha de base. Para uma solução de 2 ppb de As(V) a definição do pico é já suficiente para que se processe com rigor a medição da altura de pico.

Estes resultados são também indicativos do valor a esperar para o limite de quantificação para esta metodologia: deverá ser da ordem de 1 a 2 ppb de As(V) ou de As(total).

Para concentrações superiores a 2 ppb de As(V) a subtracção do branco não trará melhorias muito significativas em termos de definição do pico e medição da sua altura, pelo que será de restringir este método a casos em que a concentração de As(total) seja inferior a 4 ppb, fazendo uso de uma gama de calibração também mais restrita, entre, por exemplo, 1 e 5 ppb de As(total).

4.6.3 - Determinação dos limites de detecção e quantificação

No ponto ***3.5.3***, pág. 116, já se fez referência ao método adoptado pelo Laboratório do IGM para cálculo dos limites de detecção (*LD*) e quantificação (*LQ*), com base no preconizado por Miller & Miller [89]: $\boldsymbol{LD = b + 3s_b}$ e $\boldsymbol{LQ = b + 10s_b}$, pelo que em unidades de concentração será $|\, \boldsymbol{LD_{ppb}} \,| = \boldsymbol{3\, s_b / d}$; $|\, \boldsymbol{LQ_{ppb}} \,| = \boldsymbol{10\, s_b / d}$.

Tal como no caso da metodologia para determinação do As(III), também para o método de determinação do As(total) seria muito difícil medir o valor do branco, visto não existir um pico cuja altura ou área fosse mensurável. Assim sendo, o uso da ordenada na origem da recta de calibração obvia este problema e torna possível a estimativa de um valor de *branco*.

A zona linear da recta seleccionada para cálculo do *LD* e do *LQ* foi entre 0 e 5 ppb, uma vez que para concentrações inferiores a 4 ppb se usará a recta da gama das baixas concentrações.

Na Tabela II. 16 estão calculados os limites de detecção e quantificação com base em sete curvas de calibração. Evidentemente que o número de rectas é estatisticamente insuficiente para o cálculo seguro destes limites (não se consideraram as rectas que foram obtidas com diferentes parâmetros instrumentais) mas permitem obter uma estimativa razoável desses valores.

Tabela II. 16– Estimativa dos limites de detecção, *LD*, e de quantificação, *LQ*, para a metodologia de determinação do As(total) (t_d = 180s) com base nos valores médios dos parâmetros das curvas de calibração [89].

ZONA LINEAR	**CORRELAÇÃO R**	**ORDENADA NA ORIGEM b / μA**	**DECLIVE d / (μA/ppb)**
	0,99983	-2,605E-01	3,496E-01
	0,99952	-2,233E-01	3,790E-01
	0,99964	-2,285E-01	3,751E-01
2 a 16 ppb	0,99973	-2,448E-01	3,756E-01
	0,99939	-2,657E-01	3,566E-01
	0,99989	-4,037E-01	3,685E-01
	0,99980	-3,229E-01	3,673E-01
n		7	
média	0,99969	-2,785E-01	3,674E-01
DP = s	0,0002	6,431E-02	1,077E-02
$\|\, LD \,\|$		**0,5 ppb As(total)**	
$\|\, LQ \,\|$		**1,8 ppb As(total)**	

São utilizados vários outros métodos na literatura [43, 44, 59, 60, 90] para estimativa destes limites. Se se utilizar o método descrito em [43], obtêm-se os valores apresentados na

Tabela II. 17, a partir dos quais também é possível estimar a incerteza do método. Este método baseia-se em três ou dez vezes o desvio padrão, DP, (em unidades de ***concentração***), para cálculo de, respectivamente, *LD* e *LQ*, associado à média das determinações repetidas sobre a solução padrão de concentração mais baixa: ***LD* = 3 DP** e ***LQ* = 10 DP.**

Tabela II. 17 - Estimativa dos limites de detecção, *LD*, e de quantificação, *LQ*, para a metodologia de determinação do As(total) (t_d = 180s) com base nos valores dos desvios padrão associados à média da concentração de soluções de As(V) de baixa concentração [43].

ZONA LINEAR	**sem subtracção do branco 2 ppb As(total)**	**com subtracção do branco 2 ppb As(total)**
	2,28	2,22
	2,62	2,37
	2,19	2,01
	2,29	2,07
1 a 8 ppb	2,64	2,40
	2,83	2,64
	2,37	2,40
	2,64	2,54
	2,68	2,60
	2,51	2,49
	2,78	2,60
n	11	11
média	**2,53**	**2,39**
DP = *s*	0,217	0,214
***t* (95%, n-1)**	2,2281	2,2281
Incerteza (95%) = *t* x *s*	**0,48**	**0,48**
| *LD* | = 3 *s*	**0,65**	**0,64**
| *LQ* | = 10 *s*	**2,17**	**2,14**

Como se pode observar na Tabela II. 16 e Tabela II. 17, os dois métodos utilizados para cálculo dos *LD* e *LQ* dão origem a valores idênticos, assim como os calculados com ou sem subtracção do branco, o que significa que este último método não introduz melhorias significativas no processo de determinação da I_p. É, também, de realçar que o número de ensaios utilizados nestas determinações são estatisticamente insuficientes para definir com segurança estes limites. Permitem, no entanto, obter uma estimativa razoável, sendo perfeitamente aceitável para *LQ* um valor entre 1,8 a 2 ppb de As(total), até porque já foram possíveis leituras de soluções padrão de 1 ppb.

4.7 - Estudo de Interferentes no Método de Determinação do As(total)

Relativamente ao estudo de possíveis interferentes no método de doseamento do As(total), procedeu-se a um estudo semelhante ao efectuado no caso do método de As(III) (ponto **3.6**, pág. 119), utilizando-se uma solução de 8 ppb de As(V) em meio HCl 1 mol/L, $S_2O_3^{2-}$ 3,2 mmol/L e 300 ppm de Cu(II) na qual está presente a espécie "interferente" em estudo. Utilizou-se também a mesma solução sem a espécie interferente como referência. Os parâmetros instrumentais são, em geral, os que constam da Tabela II. 15, com E_d –0,40V, t_{ac} 240 s e f 500 Hz.

4.7.1 - Procedimento experimental

a) Para um balão volumétrico de 25,00±0,04 mL, contendo um pouco de H_2O desionizada, adicionou-se, pela seguinte ordem, 2,6 mL de HCl concentrado, 2,00 mL de solução padrão 100 ppb de As(V), 200 µL de solução $S_2O_3^{2-}$ 0,40 mol/L e 0,50 mL de solução 15000 ppm de Cu(II), agitando-se um pouco a solução entre cada adição de reagente. Perfez-se o volume com H_2O desionizada e agitou-se vigorosamente a solução.

b) Após transferência da solução para a célula voltamétrica, procedeu-se ao registo do voltamograma – solução de referência 8 ppb de As(V) em HCl 1 mol/L, 3,2 mmol/L de $S_2O_3^{2-}$ e 300 ppm de Cu(II).

c) Preparou-se uma nova solução como o descrito no ponto **a)** mas, agora, após a adição da solução padrão de As(V) adicionou-se x mL de solução interferente em estudo.

d) Procedeu-se ao registo do voltamograma – solução com y ppm de interferente e 8 ppb de As(V) em HCl 1 mol/L, 3,2 mmol/L de $S_2O_3^{2-}$ e 300 ppm de Cu(II).

e) Repetiu-se as alíneas **c)** e **d)** para várias concentrações dos diferentes interferentes estudados.

4.7.2 - Resultados e discussão

No **ANEXO 5** estão representados os voltamogramas para as espécies que compõem a matriz maioritária e parte da matriz vestigiária das águas naturais, estudadas como possíveis interferentes sobre o pico do As(total).

Espécies não interferentes

Verificou-se, tal como para o caso do método de determinação do As(III), que a grande maioria dos iões que constituem a matriz maioritária e vestigiária das águas naturais não interfere no pico do As(III) sob as condições químico-instrumentais do método de determinação do As(total). Podem-se nomear os iões Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+}, K^{+}, Li^{+}, NH_4^{+}, Si^{4+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Be^{2+}, B^{3+}, Al^{3+}, Ag^{+}, Au^{3+}, Cr^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Y^{3+}, Ge^{4+}, Pb^{2+}, Hg^{2+}, V^{5+}, Nb^{5+}, W^{6+}, Ti^{4+}, SO_4^{2-}, F^{-}, PO_4^{3-}, NO_3^{-}, NO_2^{-}, HCO_3^{-}, I^{-} e Br^{-}, estando representado na Figura II. 95 o efeito da adição destas espécies.

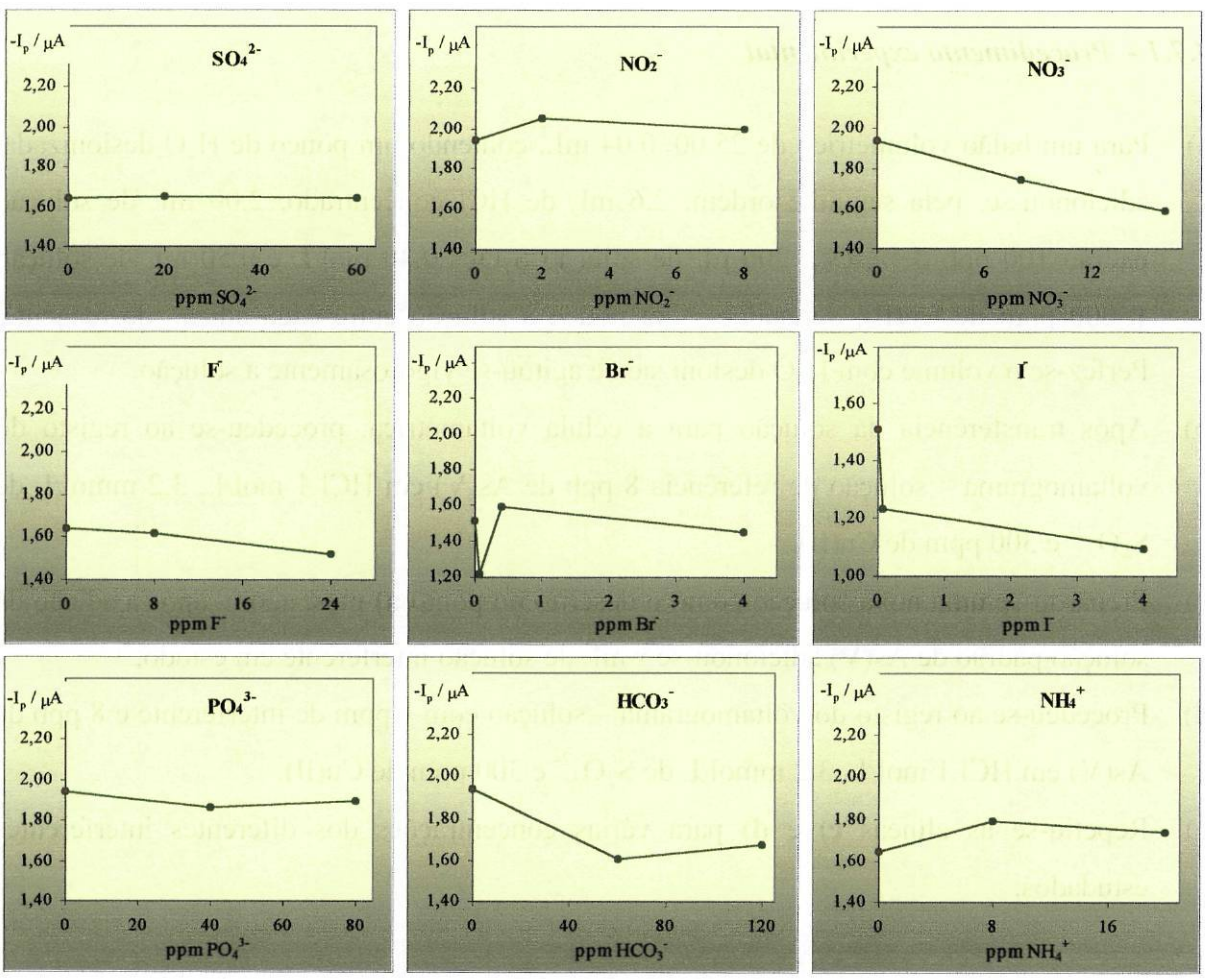


Figura II. 95 - Efeito das espécies consideradas não interferentes sobre a I_p do As(total).

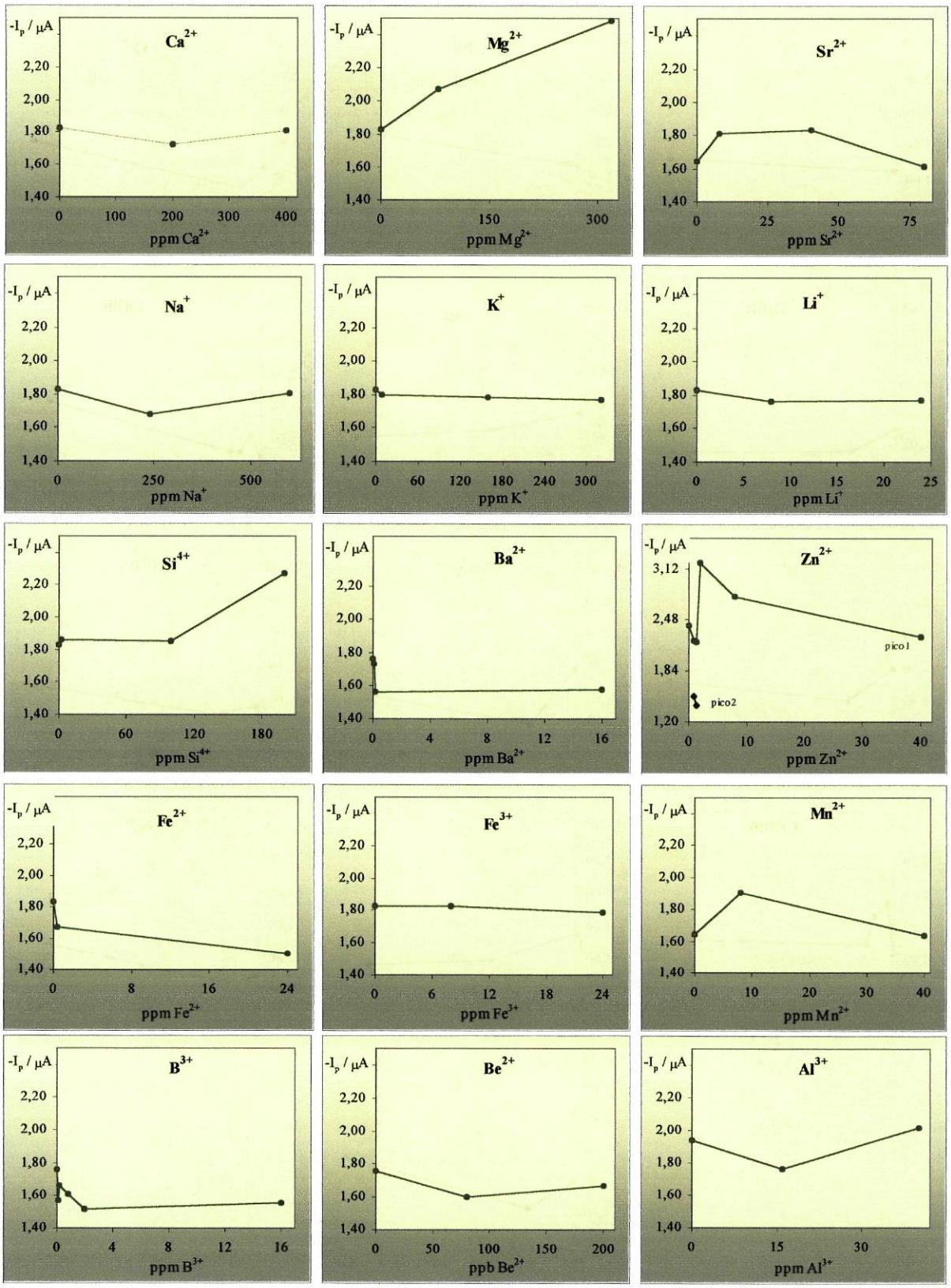


Figura II. 95 – Continuação (Efeito das espécies consideradas não interferentes sobre a I_p do As(total)).

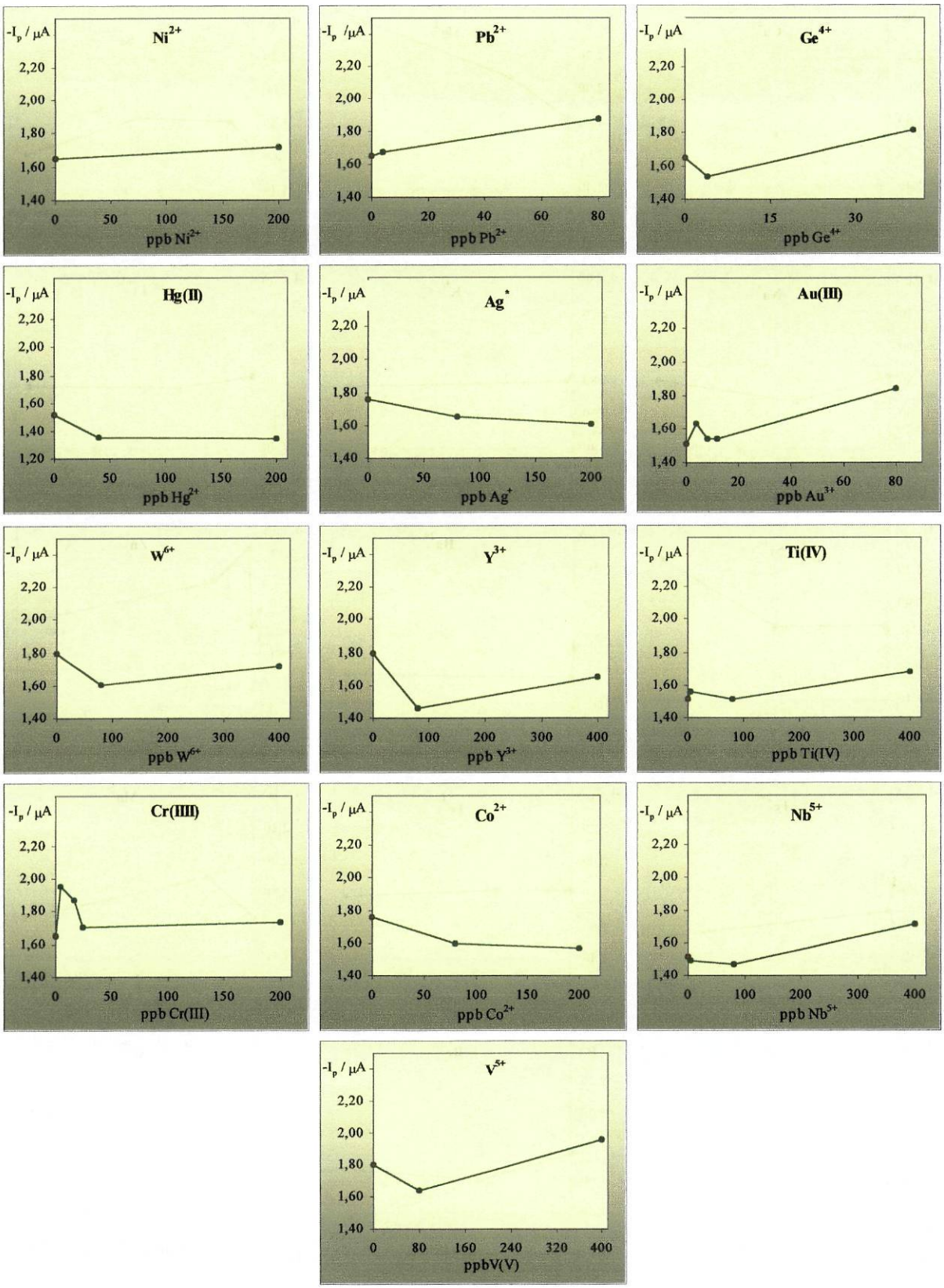


Figura II. 95 – Continuação (Efeito das espécies consideradas não interferentes sobre a I_p do As(total)).

Espécies interferentes

As espécies que se verificou serem interferentes para o método de determinação do As(total) são as mesmas do método de determinação do As(III), à excepção do Fe(III) que

neste meio redutor deve ser convertido na espécie não interferente Fe(II). Podem-se nomear como interferentes os iões HS^-, $S_2O_3^{2-}$, Cd^{2+}, Se^{4+}, Sn^{4+}, Sb^{3+}, Bi^{3+}, Te^{4+} e Mo^{6+}.

HS⁻. O efeito do anião sobre o pico de As(III) para este método de determinação de As(total) é em tudo semelhante ao observado para o método da determinação do As(III) (ver Figura II. 96 e ANEXO 5): alteração drástica do pico com uma enorme diminuição de sensibilidade e uma deslocação para a zona de potenciais menos negativos, surgindo um novo pico na zona de potencial mais negativo; a partir de 1 ppm de HS^- verifica-se já uma notória interferência sobre o pico de As(III). Como já foi dito, dado que em águas sulfúreas o HS^- pode estar presente na ordem dos 26 ppm, este elemento terá que ser tido em conta como um provável interferente para este tipo de águas.

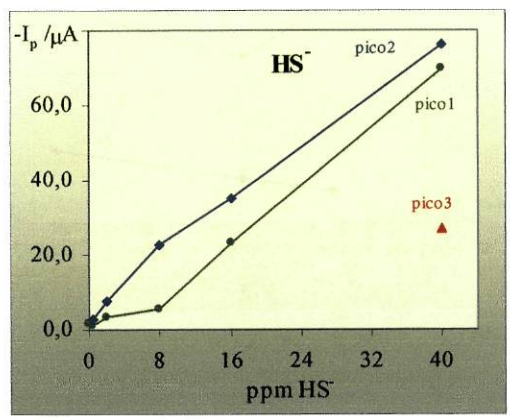


Figura II. 96- Efeito interferente do HS^- sobre a I_p do As(total).

$S_2O_3^{2-}$. A presença de $S_2O_3^{2-}$ em solução provoca uma interferência no pico de As(III) por aumento da intensidade do pico o que, à partida, poderia ser problemático para as águas sulfúreas (ver Figura II. 97 e ANEXO 5).

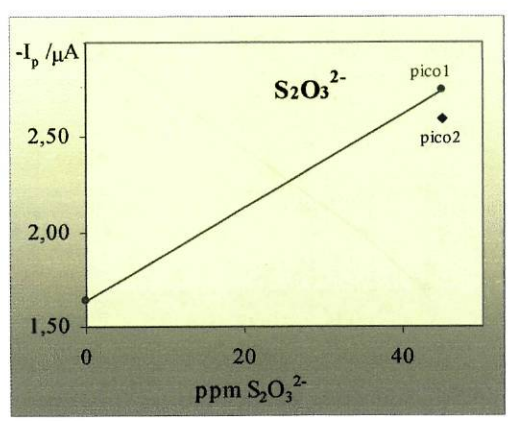


Figura II. 97 - Efeito interferente do $S_2O_3^{2-}$ sobre a I_p do As(total).

No entanto, dado que a concentração máxima de $S_2O_3^{2-}$ presente numa água do tipo sulfúrea será da ordem dos 2 ppm, o seu efeito não se fará sentir uma vez que o redutor utilizado neste método é o próprio $S_2O_3^{2-}$ na concentração de 90 a 359 ppm (0,80 a 3,2 mmol/L).

Cd^{2+}. A interferência deste ião verificou-se para concentrações iguais ou superiores a 200 ppb (ver Figura II. 98 e ANEXO 5), em que surge um segundo pico. É, no entanto, pouco provável que em águas naturais o Cd(II) esteja presente nesta ordem de concentração, pelo que a sua interferência não será de esperar.

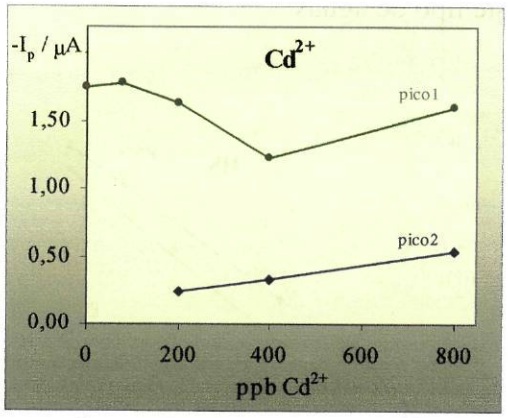


Figura II. 98 - Efeito interferente do Cd^{2+} sobre a I_p do As(total).

Se^{4+}. Como se pode observar na Figura II. 99 e no ANEXO 5, a interferência do Se^{4+} sobre o pico de As(III) faz-se notar logo aos 4 ppb, embora pouco acentuadamente, e aos 20 ppb ocorre uma subida acentuada da intensidade de pico; para concentrações superiores a 80 ppb o pico torna-se completamente disforme.

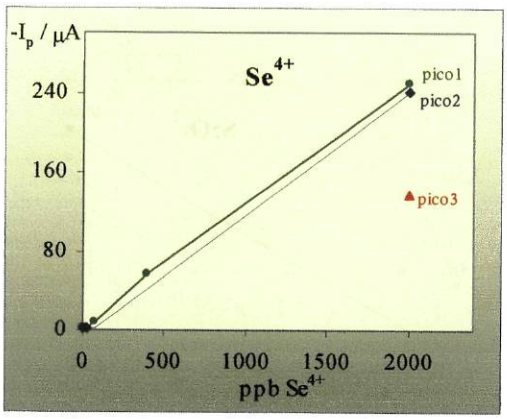


Figura II. 99 - Efeito interferente do Se^{4+} sobre a I_p do As(total).

Com o aumento da concentração do Se^{4+} verifica-se o surgimento de um segundo pico na zona de potencial menos negativo, a cerca de –0,63 V, pico esse que se atribui somente ao Se(IV), como se pode verificar na Figura II. 100 (este resultado permite pensar que, com muito mais estudo, o método do doseamento do As(total) possa vir a ser aplicado ao doseamento simultâneo do As e Se totais).

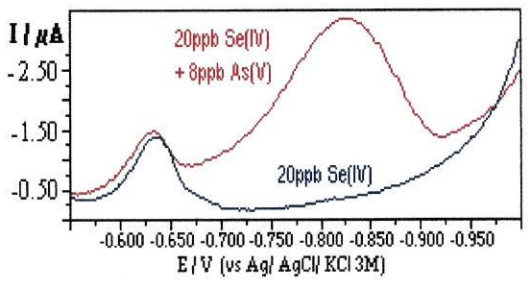


Figura II. 100 – Sinal voltamétrico do Se^{4+} sob as condições químicas e instrumentais para o doseamento de As(total).

As análises de selénio total efectuadas, até ao momento, no Laboratório do IGM em vários tipos de água, pelo método de EEO-ICP-GH (Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma do tipo ICP acoplado a Gerador de Hidretos), mostram não existir selénio para a grande maioria das águas em níveis superiores a 5 ppb, o que joga a favor do método de doseamento de As(III). No entanto, para concentrações da ordem dos 4 ppb já existe alguma interferência sobre o pico de As(III), e para valores superiores a interferência será difícil de ultrapassar.

Bi^{3+}. Na Figura II. 101 observa-se um ligeiro aumento na I_p com a adição de Bi^{3+} para valores superiores a 4 ppb.

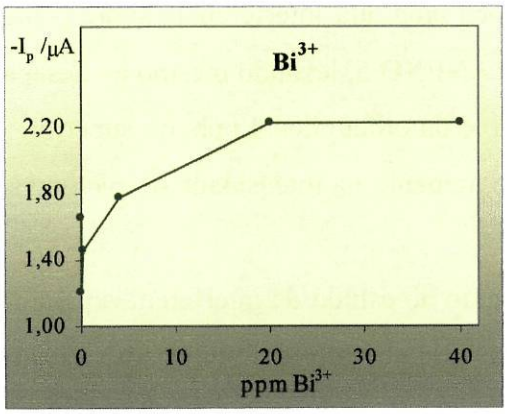


Figura II. 101 - Efeito interferente do Bi^{3+} sobre a I_p do As(total).

Nota-se, também, uma alteração na forma do pico, ocasionada por um progressivo levantamento da linha de base à direita do pico, como se pode observar no Anexo 4. Paralelamente há um deslocamento do E_p para valores mais negativos. A favor do método tem-se o facto do Bi^{3+} em águas naturais não estar presente em concentrações superiores a 5 ppb precisamente a concentração a partir da qual a sua interferência sobre o pico de As(III) se começa a fazer sentir. Por estas razões, não será de esperar a interferência de Bi^{3+} para a grande maioria das águas.

Sn^{4+}. O aumento da concentração de Sn^{4+} em solução leva a uma diminuição da intensidade do pico de As(III), fazendo-se o seu efeito sentir para valores de 4 ppb, como se pode observar na Figura II. 102 e no ANEXO 5. Para 20 ppb nota-se o surgimento de um segundo pico a cerca de –0,95V. A concentração esperada de Sn^{4+} em águas naturais não deverá ser superior a 5 ppb, pelo que será provável não se vir a verificar o seu efeito interferente.

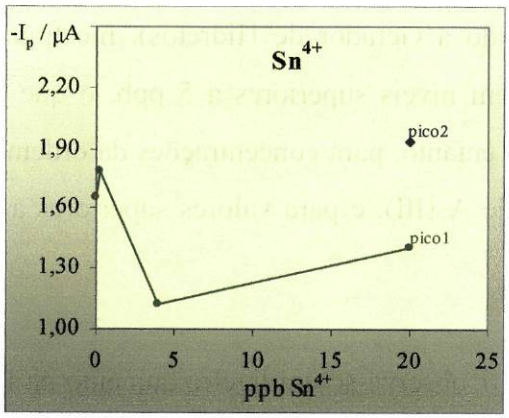


Figura II. 102 - Efeito interferente do Sn^{4+} sobre a I_p do As(total).

Sb^{3+}. O Sb(III) provoca uma alta interferência sobre o pico de As(III), como se pode observar Figura II. 103 e no ANEXO 5, levando mesmo ao desaparecimento do pico quando a sua concentração em solução é da ordem dos 4 ppb, ou superior. Para 2 ppb a interferência é ligeira havendo um pequeno aumento na intensidade do pico mas não se verificando, ainda, a deformação do pico.

Como já se disse aquando do estudo de interferentes para o método de determinação do As(III), as análises efectuadas no Laboratório do IGM em vários tipos de água pelo método de EEO-ICP-GH, mostraram não existir antimónio em níveis superiores a 5 ppb. No entanto, é

possível que surja nalgumas águas minerais Sb(III) em ordens de concentração inferiores a esta e, acaso sejam da ordem dos 4 ppb, será de esperar interferências difíceis de ultrapassar.

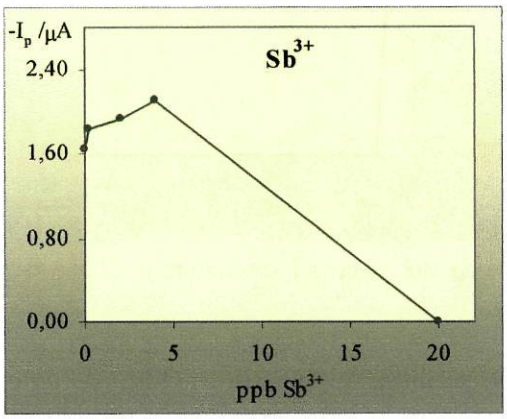


Figura II. 103 - Efeito interferente do Sb^{3+} sobre a I_p do As(total).

Te^{4+}. Para valores iguais ou superiores a 0,8 ppb de Te^{4+} nota-se uma alteração drástica na forma do pico, como se pode observar na Figura II. 104 e no ANEXO 5, ocasionada por um acentuado levantamento da linha de base à direita do pico. Quanto maior for a concentração deste ião maior é a subida da linha de base o que leva ao desaparecimento do pico para valores superiores a 2 ppb.

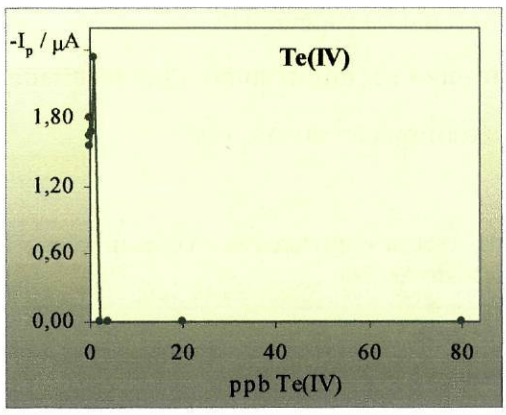


Figura II. 104 - Efeito interferente do Te^{4+} sobre a I_p do As(total).

Mo^{6+}. Aos 4 ppb de Mo^{6+} começa-se a notar um alargamento do pico, ocasionado por um aumento da linha de base à direita deste. A subida da linha de base à direita do pico vai aumentando progressivamente com a concentração, assim como a intensidade do pico (Figura II. 105), tornando-se a forma do pico gradualmente menos definida, como se pode observar no ANEXO 5.

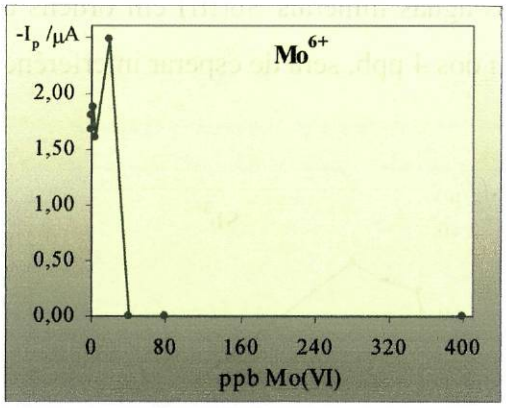


Figura II. 105 - Efeito interferente do Mo^{6+} sobre a I_p do As(total).

Concluindo, e como já se disse no caso do método de determinação do As(III), muitas destas interferências não serão de esperar em águas naturais porque as espécies interferentes não estarão presentes em concentração suficiente de modo a interferir sobre o pico de As(III). No entanto, elementos vestigiários como Se^{4+}, Sn^{4+}, Sb^{3+}, Bi^{3+}, Te^{4+}, Mo^{6+} deverão ser tidos em conta como potenciais interferentes dado o seu efeito se fazer sentir para valores de concentração em solução muito baixos (< 5 ppb). Os métodos existentes no Laboratório do IGM para análise destas espécies não permitem atingir limites de detecção inferiores a 5 ppb, pelo que não é possível saber, até ao momento, se estas espécies estão presentes em concentrações inferiores a cerca de 5 ppb nas águas naturais. Para águas sulfúreas é, também, de ter em conta o efeito interferente da espécie HS^-.

Na Tabela II. 18 apresenta-se um resumo dos resultados obtidos para as espécies interferentes no método de determinação do As(total).

Tabela II. 18 – Quadro resumo das espécies interferentes e concentrações a partir das quais esse efeito se faz sentir para o método de determinação do As(total).

Espécie	Concentração a partir da qual se verifica efeito interferente	Efeito Interferente nas Águas Naturais
HS^-	1 ppm	Esperado só para águas sulfúreas: $\lvert HS^- \rvert_{máx} < 26$ ppm
Cd(II)	200 ppb	Não esperado: |Cd(II)| < 5 ppb
Bi(III)	5 ppb	Não esperado: |Bi(total)| < 5 ppb
Se(IV)	4 ppb	Esperado para algumas águas naturais: |Se(total)| < 10 ppb
Sb(III)	4 ppb	Esperado para algumas águas naturais (?)
Sn(IV)	4 ppb	Esperado para algumas águas naturais: $\lvert Sn(total) \rvert_{máx} < 5$ ppb
Te(IV)	0,8 ppb	Esperado para algumas águas naturais (?)
Mo(VI)	4 ppb	Esperado para algumas águas naturais (?)

? – os métodos existentes, até ao momento, no laboratório do IGM não permitem atingir estes limites de quantificação, pelo que não é possível dizer se estas espécies estão presentes, ou não, nas águas naturais em concentrações inferiores a estas.

5 - CONCLUSÃO

Na Tabela II. 19 apresenta-se um resumo das condições químicas e instrumentais consideradas mais favoráveis para a determinação do As(III) e do As(total). Referem-se, também, os valores estimados para os respectivos *LD* e *LQ* e incerteza dos métodos, assim como as espécies consideradas interferentes.

Tabela II. 19 – Resumo dos parâmetros químicos e instrumentais optimizados, assim como de alguns parâmetros de controlo da qualidade dos métodos de determinação do As(III) e As(total).

		Método do As(III)	**Método do As(total)**
Parâmetros químicos e instrumentais	$t_{desarej}$	10 min	10 min
	E_d	-0,38V a –0,45V	-0,40V a –0,42V
	t_{eq}	8 s	180 a 300 s
	t_{ac}	30 a 55 s	8 s
	E_s	2 mV	2 mV
	A	40 mV	40 mV
	f	300 Hz	300 a 500 Hz
	zona de varrimento catódico	-0,45 a –1,0 V	-0,55 a –1,0 V
	|HCl|	1 mol/L	1 mol/L
	$\|Cu^{2+}\|$	30 a 50 ppm	300 a 500 ppm
	concentração de $S_2O_3^{2-}$	não utilizado	3,2 mmol/L
	$V_{agitação}$	2000 rpm (posição 4 no stand VA663)	2000 rpm (posição 4 no stand VA663)
	tamanho da gota de Hg	≈ 0,52 mm^2 (posição 3 no stand VA663)	≈ 0,52 mm^2 (posição 3 no stand VA663)
	$T_{célula}$	20 a 23 °C	20 a 23 °C
Interferentes	Fe(III)	≥ 4 ppm	não
	Zn(II)	≥ 1 ppm	não
	Cd(II)	não testado	≥ 200 ppb
	Bi(III)	≥ 2 ppm	≥ 5 ppb
	Se(IV)	≥ 0,3 ppb	≥ 4 ppb
	Sb(III)	≥ 3 ppb	≥ 4 ppb
	Sn(IV)	≥ 8 ppb	≥ 4 ppb
	$S_2O_3^{2-}$	≥ 3 ppm	usado como redutor
	HS^-	≥ 2 ppm	≥ 1 ppm
	NO_3^-	≥ 20 ppm	não
	HCO_3^-	≥ 20 ppm	não
	Te(IV)	não testado	≥ 0,8 ppb
	Mo(VI)	não testado	≥ 4 ppb
Limites do Método	***LD***	0,20 ppb	0,5 ppb
	LQ	0,66 ppb	1,8 ppb
	Incerteza (95%) = *t* x *s*	± 0,04 ppb	± 0,5 ppb

PARTE III

APLICAÇÃO DA VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO CATÓDICA DE ONDA QUADRADA À ESPECIAÇÃO DO ARSÉNIO EM ÁGUAS NATURAIS

Fotografia – Curso de Água em Mondim de Bastos

Foto de M. Adelaide A. Ferreira

Este capítulo refere-se à aplicação das metodologias de Voltametria de Redissolução Catódica de Onda Quadrada (*SW-CSV*) optimizadas e descritas na *PARTE III* (determinação do As(III) e As(total) inorgânico) a águas naturais portuguesas.

As metodologias foram aplicadas aos três tipos de águas naturais: Águas de Nascente, Águas Minerais Gasocarbónicas e Águas Minerais Sulfúreas. Seleccionou-se dentro destes três grandes grupos aquelas que apresentavam matriz mais complexa e mineralizada, iniciando-se, no entanto, o estudo com as Águas de Nascente dado apresentarem uma matriz menos complexa do que a das Gasocarbónicas ou Sulfúreas. A proveniência destas águas foi, na grande maioria, da região norte de Portugal.

Paralelamente às determinações voltamétricas efectuaram-se algumas determinações espectrométricas acopladas a gerador de hidretos para o As(total) inorgânico como meio de controlo do método – o As(III) não é possível determinar por EEO-ICP-GH dado este método não permitir efectuar a especiação.

1 - TRANSPORTE E DESTINO DO ARSÉNIO

Como já foi referido, o arsénio pode ser libertado para a água subterrânea a partir da alteração da crosta terrestre e dos materiais dos solos, assim como pode ser proveniente de descargas industriais e das águas de escoamento de zonas agrícolas e urbanas. Quando presente em solução o arsénio sofre alterações via reacções de oxidação-redução, permuta de ligandos e biotransformações. Factores como o estado de oxidação da espécie, o pH e o potencial de oxidação (E_h) da água, concentração de iões ferro e de sulfuretos, temperatura, salinidade e composição do biota, são determinantes sobre o tipo de transporte e percurso percorrido para o arsénio [14].

No caso das águas superficiais os factores que determinam o transporte e destino do arsénio são semelhantes aos das águas subterrâneas existindo, no entanto, alguns factores adicionais como a quantidade total de sedimentos em suspensão e a variação sazonal no volume e velocidade dos fluxos de água. Quando a concentração de arsénio e o pH do meio são baixos e a quantidade de sedimentos em suspensão é elevada, a maior parte do arsénio encontra-se adsorvido às partículas do sedimento e não na fase líquida, sendo tanto maior a adsorsão quanto maior for a quantidade de sedimento em suspensão – aliás, é tirado partido deste facto no mecanismo de remoção de arsénio de águas superficiais destinadas a serem canalizadas para consumo humano.

As espécies químicas solúveis de arsénio que se formam nos aquíferos dependem das condições de oxidação-redução e do pH da água, sendo as espécies mais comuns para o As(V): H_3AsO_4, $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$, AsO_4^{3-}; para o As(III): H_3AsO_3, $H_2AsO_3^-$. Para os valores normais de pH das águas a espécie predominante de As(III) é H_3AsO_3 enquanto as de As(V) são $H_2AsO_4^-$ e $HAsO_4^{2-}$, o que torna estas duas últimas mais facilmente removíveis das águas, dada a sua carga iónica (processos de remoção de As(V) através de alumina activada, osmose inversa ou permuta iónica, são bastante eficientes o mesmo não acontecendo para o As(III)). Para fins de tratamento de águas, a remoção do As(III) pode ser melhorada oxidando-o a As(V). Em águas com baixo teor em catião amónio ou carbono orgânico total (COT) (o NH_4^+ e o COT diminuem a velocidade de oxidação), verifica-se uma oxidação rápida pelo cloro (< 5 s para $|Cl_2|$ = 1 mg/L), em que cerca de 95% do As(III) é oxidado a As(V): $As^{3+} + Cl_2 \leftrightarrows As^{5+} + 2Cl^-$. A presença de oxigénio também leva a uma oxidação *lenta* do As(III) a As(V). O permanganato é outro ião que oxida rapidamente o As(III) a As(V): $As^{3+} + 2MnO_4^{2-} \leftrightarrows As^{5+} + 2MnO_4^{3-}$. O pH da água é, naturalmente, um parâmetro que afecta a eficiência de extracção ou remoção do arsénio. Em estações de tratamento de águas que utilizem processos de extracção com base em alumina activada, verificou-se que o pH mais eficaz é de cerca de 6, diminuindo a eficiência da extracção com o aumento dos valores de pH acima de 7 [14].

2 - LOCALIZAÇÃO DAS ÁGUAS MINERAIS NATURAIS E DE NASCENTE NO TERRITÓRIO CONTINENTAL PORTUGUÊS

Portugal é um país rico em águas minerais e de nascente. Estas águas são bacteriologicamente próprias para consumo, quimicamente estáveis e, as minerais, apresentam características físico-químicas peculiares (por exemplo, presença de determinadas espécies vestigiárias e/ ou temperaturas elevadas) que lhes conferem certas propriedades terapêuticas. Muitas destas águas são exploradas para actividades termais, para engarrafamento ou para ambos os fins. Dentro das águas *termais*, existem muitas que apresentam temperaturas superiores a 35° C, o que as torna potenciais recursos geotérmicos.

Na Figura III. 1 apresenta-se a localização das principais águas naturais portuguesas [5], quer no que diz respeito à sua natureza química **(A)** quer quanto à temperatura a que brotam **(B)**.

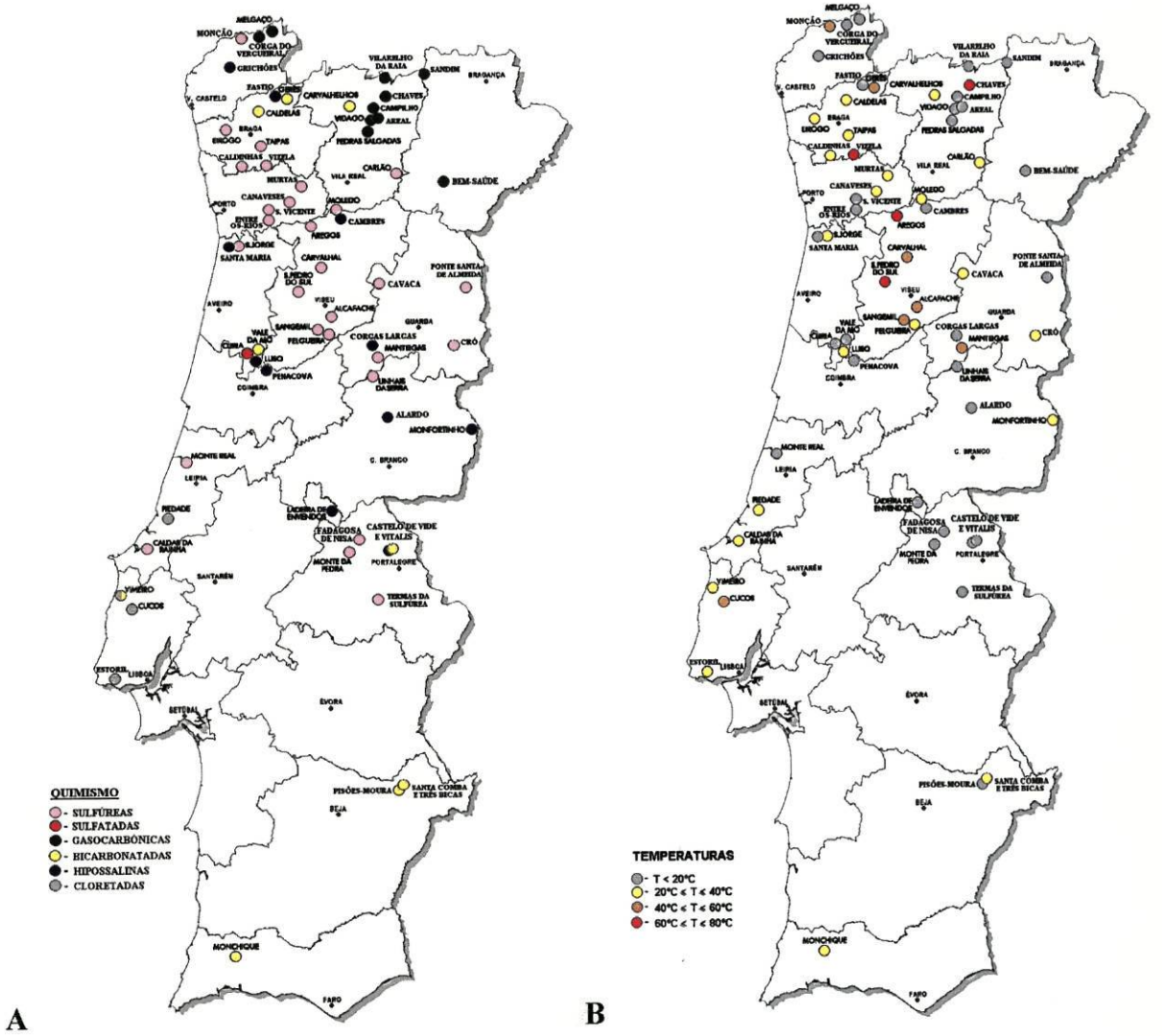


Figura III. 1– Localização das águas minerais naturais portuguesas quanto **A**) ao seu quimismo e **B**) à temperatura (figura retirada de [5]).

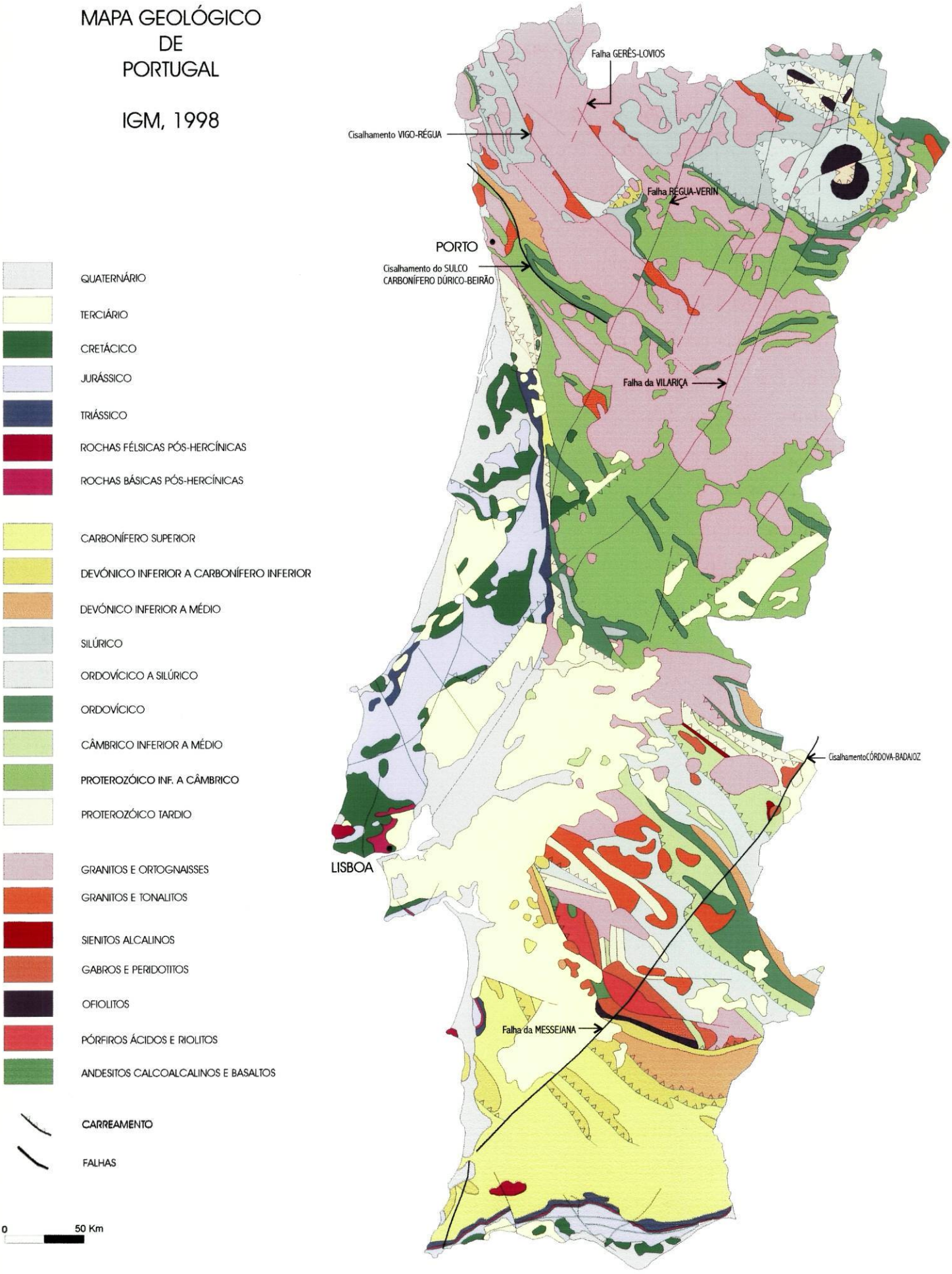


Figura III. 2 - Principais falhas, cisalhamentos e zonas de carreamento de Portugal (adapt. Do Mapa Geológico de Portugal do IGM, 1998 [93]).

2.1 - Geologia e Tectónica da Região Norte de Portugal

A grande maioria das águas minerais naturais e, mesmo, de nascente, encontram-se localizadas na região norte de Portugal, não passando despercebido o facto de muitas delas se situarem alinhadas ao longo de acidentes tectónicos, como as falhas **activas** (Régua-Verin, Vilariça, etc.) e zonas de cisalhamento (por exemplo, do Sulco Carbonífero Dúrico-Beirão). Na Figura III. 2 apresentam-se algumas das principais falhas e zonas de cisalhamento de Portugal (figura adaptada do Mapa Geológico de Portugal do IGM, de 1998 [93]).

A litogia predominante nesta região norte, inserida na Zona Centro Ibérica, é do tipo granitóide: granitóides infra ou basicrustais, de origem profunda e independente dos processos metamórficos (tonalitos, granodioritos com horneblenda e/ ou biotite, granitos biotíticos e leucogranitos) e os granitóides mesocrustais, de origem menos profunda e controlada pelo metamorfismo, com intervenção de fluidos e outros elementos químicos de magmas calco-alcalinos mais profundos (leucogranitos, granitos, granodioritos) [94].

Do ponto de vista hidromineral, são conhecidas inúmeras emergências de águas minerais, algumas exploradas industrialmente, associadas a vales de falhas, como por exemplo, as bacias de Vidago, Pedras Salgadas e Chaves, associadas ao vale da Falha Penacova-Régua-Verín, e o vale da Vilariça associado à falha da Vilariça. Estas falhas activas, com uma orientação aproximada de NNE-SSW, e de ENE-WSW para as falhas conjugadas, são resultantes da Orogenia Varisca (≈280 milhões de anos) que produziu intensa fracturação do Massiço Hespérico e das várias reactivações induzidas pelas três fases da Orogenia Hercínica, donde resultaram outros sistemas de falhas de orientação NW-SE. A formação destas bacias de tipo *pull-apart* resulta da movimentação de desligamento esquerdo destas falhas. Associado à tectónica destas falhas estão também os movimentos de abatimento ou levantamento que geram desníveis entre os blocos da falha (rejeito da falha) da ordem das centenas de metros [95, 96]. Segundo o autor A. Ribeiro [96] "o campo de tensões actual (segundo a neotectónica actual, a tensão compressiva máxima tem orientação horizontal e a força tractiva mínima tem orientação ESE-WSW) controla a abertura de algumas destas fracturas, favorecendo a circulação de água; por outro lado a existência de argila de falha nalgumas fracturas produz barreiras impermeáveis dando origem a nascentes". Daí as nascentes de águas minerais estarem, geralmente, associadas a falhas ou fracturas. Do ponto de vista litológico (região norte de Portugal), as águas infiltram-se, circulam e emergem em formações graníticas. As emergências dão-se, nalguns casos, segundo fracturas transversais às falhas principais ou, noutros casos, nos pontos de intersecção de fracturas ou

de falhas conjugadas. Estes pontos são, como é de esperar, zonas de maior permeabilidade, onde a circulação de água é facilitada.

Nestas zonas tectónicas podem estar presentes tês tipos de sistemas aquíferos com diferentes características hidrogeológicas: (a) circulação através da porosidade das formações detríticas superficiais; (b) circulação por fracturas existentes no substrato rochoso; (c) circulação de origem profunda através do acidente tectónico regional (falhas ou cisalhamentos). Por vezes a circulação dá-se segundo os dois sistemas (b) e (c) originando uma mistura de águas. [97]

Uma hipótese explicativa para a diferença de temperaturas encontrada nas águas que emergem ao longo da Falha Régua-Verín, está relacionada com as diferentes larguras e profundidades da falha, ao longo do seu comprimento. A falha, sob a forma de uma fossa tectónica em cunha, fechando para a profundidade, apresenta-se estreita e pouco profunda na região de Vidago e Pedras Salgadas, sugerindo que o reservatório aí existente é pouco profundo, o que é traduzido pelas baixas temperaturas (≈20ºC) das várias águas que aí emergem. Na região do fosso de Chaves a fossa tectónica é mais larga e a cunha mais profunda, pressupondo um reservatório também mais profundo, traduzido pela alta temperatura (≈70ºC) das águas que aí emergem.[96]

Datação de filões nestas falhas mostram que estas cortam toda a Crosta Continental (sob os continentes pode atingir 30 a 60Km de espessura) até, pelo menos, ao limite do Manto Superior, sendo este a fonte dos referidos filões. Especula-se, assim, a existência de uma componente de origem mantélica na fase gasocarbónica das ocorrências de águas minerais.[96]

3 - COLHEITA DAS AMOSTRAS DE ÁGUAS DE NASCENTE E MINERAIS

O modo como foi efectuada a colheita dos três tipos de águas naturais (uma água de cada tipo químico) teve como objectivo o estudo da estabilidade das espécies de arsénio nas amostras em função do tipo de conservação adoptado. Para isso fizeram-se *duas séries* de colheitas da mesma amostra de água, à boca do furo (Figura III. 3), em que uma das séries foi imediatamente desarejada com azoto e a outra não.

Em cada uma das séries, conservaram-se as amostras a diferentes concentrações de HCl, nomeadamente, sem HCl, a 0,05 mol/L e a 0,1 mol/L de HCl. Para cada água obteve-se, assim, um conjunto de seis amostras diferentemente preservadas.

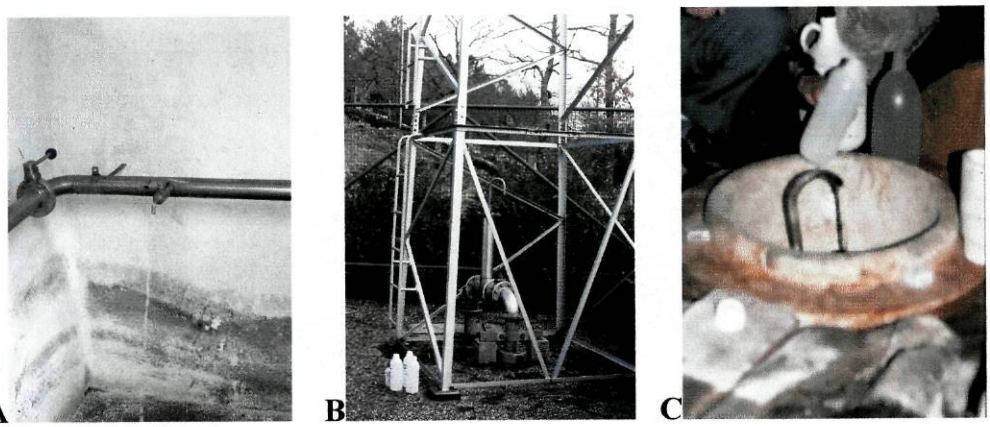


Figura III. 3– Furos de captações onde se procede à recolha de amostras de: (**A**) Água Mineral Gasocarbónica, (**B**) Água de Nascente, (**C**) Água Mineral Sulfúrea.

Os procedimentos seguidos foram os seguintes, não se tendo efectuado qualquer filtração da amostra:

a) Passou-se os frascos de colheita (3 de 500 mL e 3 de 1 L, de polietileno) e respectivas rolhas três vezes pela água natural a colher.
b) Encheu-se completamente os frascos com a água de colheita e deixou-se durante 10 minutos em contacto. Ao fim deste tempo a água foi rejeitada.
c) Voltou-se a encher os frascos de 1 L e adicionou-se de imediato o volume adequado de HCl concentrado: nenhum; 5,0 mL e 10,0 mL. Tapou-se de imediato os frascos e agitou-se um pouco as soluções – *série sem desarejamento*.
d) Os frascos de 500 mL foram, também, novamente cheios e colocados de imediato dentro de um saco plástico ao qual se insuflou azoto (ver Figura III. 4).
e) Introduziram-se as varetas de vidro de saída de N_2 no interior dos frascos e fez-se borbulhar azoto durante 15 minutos, adicionando-se o mais rapidamente possível o volume adequado de HCl concentrado: nenhum; 2,5 mL e 5,0 mL.
f) Findo o tempo de desarejamento com N_2 rolhou-se os frascos, sem os retirar do interior do saco e restringindo, o mais possível, o contacto com o O_2 atmosférico.
g) Por fim, os frascos foram retirados do interior do saco plástico e agitou-se um pouco as soluções.

Na Figura III. 4 está representado em **A** o esquema de colheita com desarejamento e em **B** a fotografia do trabalho de campo.

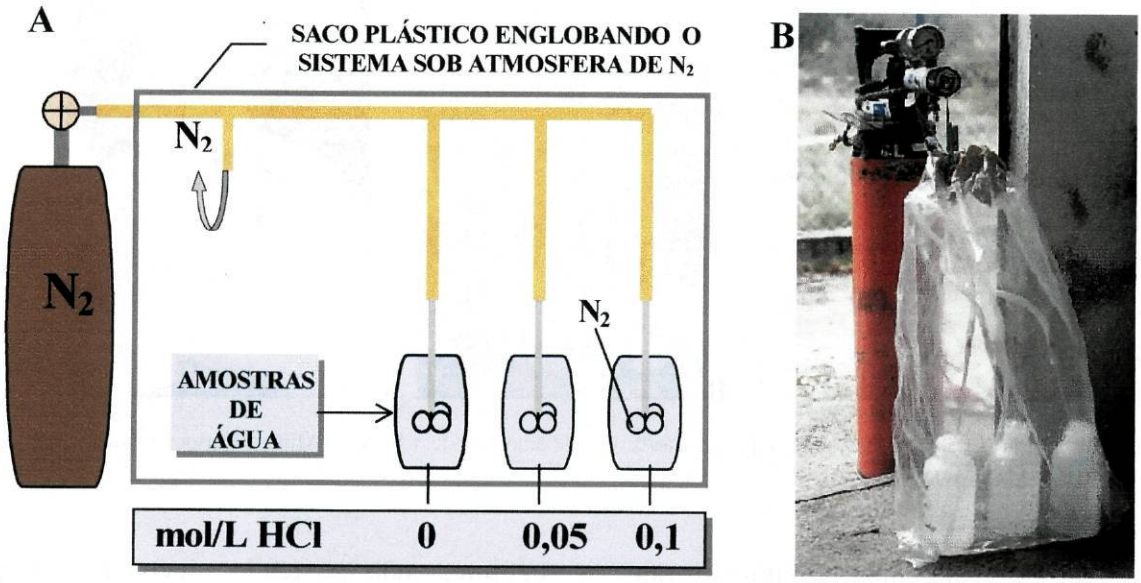


Figura III. 4 – Sistema para colheita de amostras de água com desarejamento por N_2: **A)** representação esquemática; **B)** fotografia da colheita à boca do furo.

3.1 - Procedimento Experimental Geral Para Águas de Nascente Lisas e Águas Minerais Sulfúreas

3.1.1 - Determinação de As(III)

Para os três tipos de águas procedeu-se do modo seguinte:

a) Para um balão volumétrico de 25,00±0,04 mL transferiu-se um pouco de H_2O desionizada, adicionou-se 2,6 mL de HCl concentrado e 0,50 mL de solução 2500 ppm de Cu(II), ajustando-se o volume com H_2O.

b) Transferiu-se o conteúdo do balão para a célula voltamétrica e registou-se o voltamograma, tendo-se utilizado um tempo de desarejamento de 10 min, e os parâmetros instrumentais descritos na **Tabela II.6** (PARTE II) – voltamograma do *branco*.

c) Para um novo balão volumétrico de 25,00±0,04 mL, pipetou-se 20,00 ± 0,03 mL de amostra de água natural, adicionou-se 2,6 mL de HCl concentrado e 0,50 mL de solução 2500 ppm de Cu(II), ajustando-se o volume com H_2O.

d) Transferiu-se o conteúdo do balão para a célula voltamétrica e registou-se o voltamograma, de acordo com o descrito na alínea **b)**.

e) ***Ensaio de recuperação.*** Adicionou-se à solução anterior 100 µL de solução padrão de 1 ppm de As(III), desarejou-se 1 min a solução e efectuou-se um novo voltamograma.

f) ***Ensaios de Duplicados.*** Para um novo balão volumétrico de 25,00±0,04 mL, pipetou-se 10,00 ± 0,02 mL da mesma solução amostra, adicionou-se 2,6 mL de HCl concentrado e 0,50 mL de solução 2500 ppm de Cu(II), ajustando-se o volume com H_2O.

g) Transferiu-se o conteúdo do balão para a célula voltamétrica e registou-se o voltamograma, de acordo com o descrito na alínea **b)**.

3.1.2 - Determinação de As(total)

Procedeu-se do modo seguinte:

a) Para um balão volumétrico de 25,00±0,04 mL contendo um pouco de água desionizada, adicionou-se 2,6 mL de HCl concentrado, 50 µL de solução 0,4 mol/L de $S_2O_3^{2-}$ e 1,00 mL de solução 12500 ppm de Cu(II), agitando-se um pouco a solução após cada adição de reagente. Ajustou-se o volume com água e agitou-se vigorosamente a solução.

b) Transferiu-se o conteúdo do balão para a célula voltamétrica e registou-se o voltamograma, tendo-se utilizado um tempo de desarejamento de 10 min, e os parâmetros instrumentais descritos na **Tabela II.15** (*PARTE II*) – voltamograma do *branco*.

c) Para um novo balão volumétrico de 25,00±0,04 mL, pipetou-se 20,00 ± 0,03 mL de amostra de água natural, adicionou-se 2,6 mL de HCl concentrado, 50 µL de solução 0,4 mol/L de $S_2O_3^{2-}$ e 1,00 mL de solução 12500 ppm de Cu(II), agitando-se um pouco a solução após cada adição de reagente. Ajustou-se o volume com água e agitou-se vigorosamente a solução.

d) Transferiu-se o conteúdo do balão para a célula voltamétrica e registou-se o voltamograma, de acordo com o descrito na alínea **b)**.

e) ***Ensaio de recuperação.*** Para um novo balão volumétrico de 25,00±0,04 mL, pipetou-se 20,00 ± 0,03 mL de amostra de água natural, adicionou-se 2,6 mL de HCl concentrado, 50 µL de solução 0,4 mol/L de $S_2O_3^{2-}$, 1,00 mL de solução 12500 ppm de Cu(II), e 1,00 ± 0,02 mL de solução padrão 100 ppb de As(V), agitando-se um pouco a solução após cada adição de reagente. Ajustou-se o volume com água e agitou-se vigorosamente a solução.

f) Transferiu-se o conteúdo do balão para a célula voltamétrica e registou-se o voltamograma, de acordo com o descrito na alínea **b)**.

g) ***Ensaios de Duplicados.*** Para um novo balão volumétrico de 25,00±0,04 mL, pipetou-se 10,00 ± 0,02 mL da mesma solução amostra, adicionou-se 2,6 mL de HCl concentrado,

50 µL de solução 0,4 mol/L de $S_2O_3^{2-}$, e 1,00 mL de solução 12500 ppm de Cu(II), ajustando-se o volume com H_2O.

h) Transferiu-se o conteúdo do balão para a célula voltamétrica e registou-se o voltamograma, de acordo com o descrito na alínea **b)**.

3.2 - Procedimento Experimental Geral Para Águas Minerais Gasocarbónicas

Determinação de As(III) e As(total)

a) Transferir para o frasco de desarejamento (ver Figura III. 5) cerca de 40 mL de amostra de água gasocarbónica e proceder ao seu desarejamento com árgon durante 20 min.

b) *Para a determinação do As(III)*, seguir o procedimento descrito no ponto **3.1.1** desde o início e por completo, utilizando como toma a amostra desarejada.

c) *Para a determinação do As(total)*, seguir o procedimento descrito no ponto **3.1.2** desde o início e por completo, utilizando como toma a amostra desarejada.

3.3 - Ensaios Preliminares

Antes de se proceder ao estudo de especiação do arsénio nas águas naturais, decidiu-se avaliar, mais em termos ***qualitativos*** do que quantitativos, o comportamento dos vários tipos de amostras *reais* às condições químico-instrumentais dos métodos de determinação de As(III) e As(total). Para todos os três tipos de amostras testadas (Águas de Nascente Lisas, Minerais Sulfúreas e Minerais Gasocarbónicas) obtiveram-se picos voltamétricos com boa forma, ou seja, sem interferências aparentes e passíveis de serem quantificados, como se pode observar no **ANEXO 6**. No entanto, para as águas *gasocarbónicas*, ao efectuarem-se os três voltamogramas sobre a mesma solução na célula, acontecia, por vezes, o desaparecimento do pico. Uma observação atenta sobre a solução na célula durante a análise permitiu verificar que havia acumulação das bolhas gasosas do CO_2 livre da água natural em torno da gota de Hg (e dos outros eléctrodos) e que a agitação provocada pelo desprendimento das bolhas originava, por vezes, a queda da gota de Hg; por outro lado, como a gota de Hg se encontrava envolvida por uma camada gasosa, é provável que esta funcionasse como um meio não condutor ou mesmo como uma barreira gasosa, impedindo ou dificultando a aproximação das espécies electroactivas até à superfície do eléctrodo.

Decidiu-se, assim, proceder ao desarejamento prévio das águas minerais gasocarbónicas. O estudo foi efectuado sobre uma água gasocarbónica (com um teor em CO_2 livre de cerca de

1,7 g/L e em HCO_3^- de cerca de 1,4 g/L e que foi diluída 2,5 vezes) utilizando o sistema de desarejamento "*home made*" representado esquematicamente na Figura III. 5. É de salientar que este processo não vai tornar o processo global de análise mais moroso, visto ser um passo que pode ser efectuado durante, por exemplo, a execução da curva de calibração.

O primeiro tempo de desarejamento da amostra foi de 5 min (este tempo de desarejamento não contabiliza o tempo de desarejamento de 10 min na célula), prosseguindo-se com incrementos de 5 min, até aos 35 min. Após cada tempo de desarejamento aplicado era registado o respectivo voltamograma.

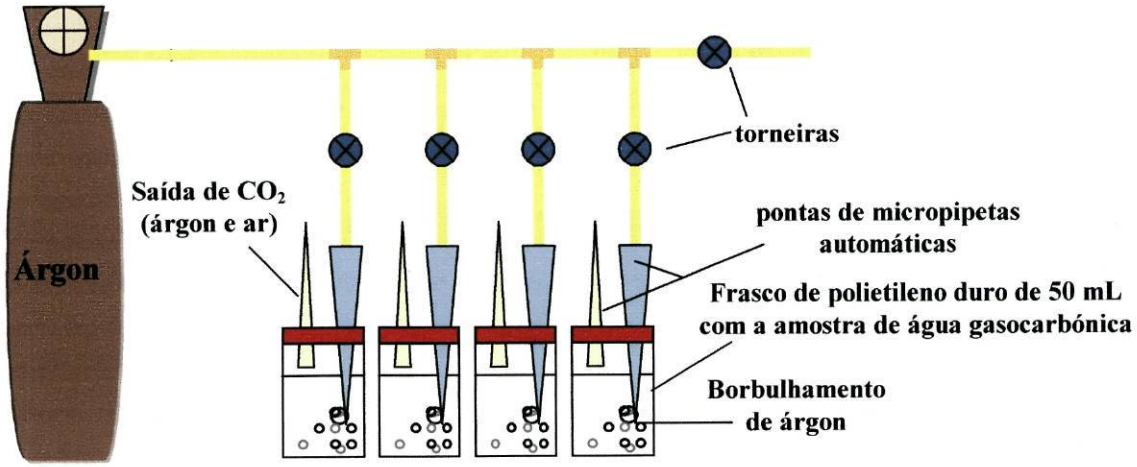


Figura III. 5 – Representação esquemática do sistema de desarejamento utilizado para remoção do CO_2 livre das águas gasocarbónicas.

Os resultados estão representados na Figura III. 6, onde se pode observar que após os 15 min de desarejamento a I_p não varia significativamente. Passou-se a adoptar, assim, um tempo de desarejamento ***prévio*** das amostras de *águas gasocarbónicas* de 20 min (mantendo os 10 min de desarejamento da solução na célula).

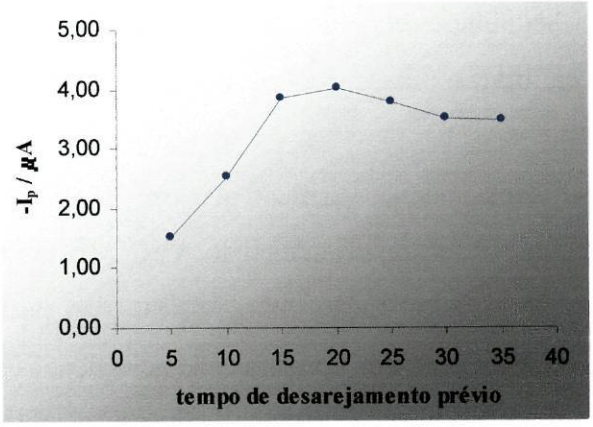


Figura III. 6 – Estudo do efeito do tempo de desarejamento prévio da amostra de água gasocarbónica na I_p do As(III).

Para terminar, deixar-se-ia como nota o facto de se ter testado um outro tipo de desarejamento, em banho de *ultrassons*, com resultados negativos: após a solução ter sido submetida a ultrassons durante 17 min, uma I_p, para As(III), de cerca de 1,4 μA ficou reduzida a cerca de 0,4 μA – ou porque ocorreu perda de As(III) devido ao aquecimento da solução provocado pelo efeito de ultrassons, ou porque houve oxidação do As(III) a As(V).

3.4 - Resultados e Discussão

3.4.1 - Efeito do HCl e do desarejamento na conservação da amostra

As águas colhidas (de acordo com o procedimento descrito no ponto **3**) para os estudos sobre o efeito de HCl na conservação da amostra no que diz respeito às concentrações de As(III) e As(V) ou As(total) foram: uma Água de Nascente Lisa, tipo Hiposalina (será designada por **L1**), três Águas Minerais Gasocarbónicas, tipo Hipersalinas (serão designadas por **G1**, **G3** e **G5**), em que duas delas apresentam uma concentração em CO_2 livre e mineralização total das mais elevadas no panorama das águas minerais portuguesas (**G1**: ≈ 5,8 g/L de CO_2 livre e ≈ 5,1 g/L mineralização total; **G3**: ≈ 3,2 g/L de CO_2 livre e ≈ 6,8 g/L mineralização total), enquanto a terceira apresenta valores mais baixos para estes parâmetros (**G5**: ≈ 0,55 g/L de CO_2 livre e ≈ 2,4 g/L mineralização total). Todas estas águas apresentam um valor semelhante de pH: **L1** – pH ≈ 6,3; **G1** – pH ≈ 6,7; **G3** – pH ≈ 6,5; **G5** – pH ≈ 6,7. Para cada amostra obteve-se duas séries de resultados: *série 1*, *amostras não desarejadas* com azoto no momento da colheita e conservadas a três valores de HCl (sem HCl, 0,05 e 0,1 mol/L); *série 2*, *amostras desarejadas* com azoto no momento da colheita e conservadas a três valores de HCl (sem HCl, 0,05 e 0,1 mol/L). A amostra **L1** foi lida no dia seguinte à colheita; a **G1** e **G3** dois dias após a colheita e a **G5** três dias após a colheita. Os resultados estão representados nas figuras seguintes, sendo as concentrações de As(III) e As(total) calculadas com base em curvas de calibração e a concentração de As(V) obtida pela diferença entre as concentrações de As(total) e o As(V).

A partir destes resultados pode-se verificar que para a amostra **L1** (água de nascente lisa) o As(V) é predominante, não se tendo detectado As(III) (pelo menos para valores acima de 0,4 ppb). Relativamente à acidificação das amostras, não parece haver uma alteração significativa nos valores de As(V) entre as amostras não acidificadas e as acidificadas a 0,05 e 0,1 mol/L de HCl, podendo dizer-se o mesmo relativamente ao efeito do desarejamento com azoto no momento da colheita. As flutuações observadas podem resultar meramente de erros

aleatórios na fase de colheita dado que o volume de amostra não foi medido rigorosamente (os frascos foram cheios completamente, mas o volume dos frascos pode não ser rigorosamente igual para todos).

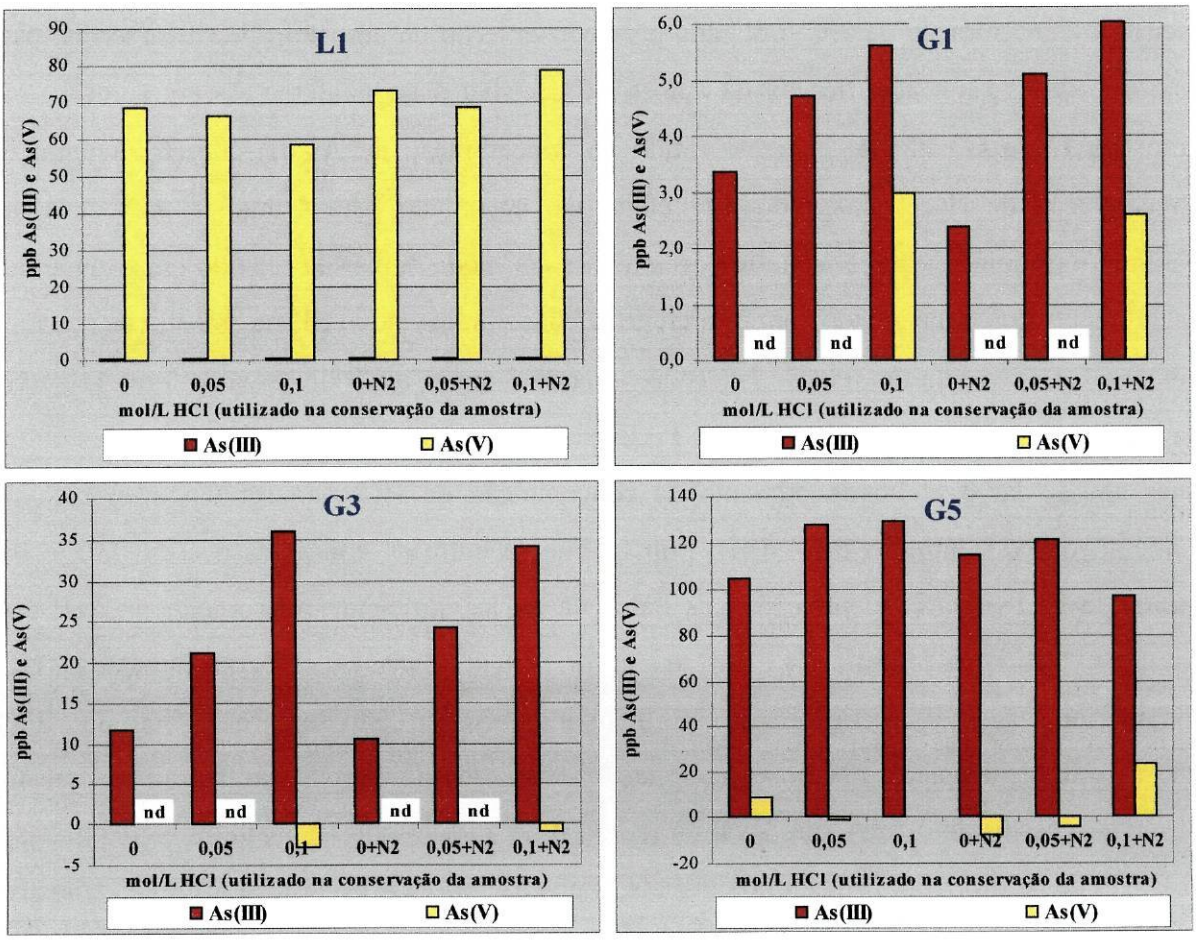


Figura III. 7 – Variação das concentrações de As(III) e As(V) em função do desarejamento com azoto e da concentração de HCl utilizados para conservação da amostra. As amostras desarejadas com N_2 estão designadas no eixo dos *xx* com o símbolo **N2**. A designação **nd** significa que, neste caso, o As(total) (consequentemente o As(V)) não foi determinado.

Para as amostras **G1, G3** e **G5** (águas minerais gasocarbónicas), águas consideradas de origem profunda, pode-se verificar que a concentração de As(III) é predominante sobre a de As(V), havendo no entanto diferenças na concentração de As(V) entre elas. A **G1** apresenta uma concentração em As(III) cerca do dobro da concentração de As(V), a **G3** apresenta só As(III) (ou se o As(V) estiver presente, deverá ser inferior a 2 ppb), a **G5** apresenta cerca de 100 vezes mais As(III) do que As(V), não tendo em conta o último conjunto de resultados (colunas 0,1+N2 do gráfico **G5**, correspondente à colheita conservada em HCl 0,1 mol/L e com desarejamento com azoto – algo correu mal nesta colheita pois os valores de As(III), nas quatro leituras independentes efectuadas para esta amostra, originaram sempre valores de As(III) cerca de 45% inferiores às colheitas que não foram desarejadas, onde seria, nestas

últimas, mais lógico ocorrer alguma oxidação do As(III) a As(V)). Isto mostra que, mesmo para águas do mesmo tipo químico, a variabilidade na razão As(III)/As(V) pode ser acentuada. Relativamente ao efeito do desarejamento das amostras no momento da colheita, pode-se considerar que não é muito significativo, mas o mesmo não se pode dizer relativamente ao efeito da concentração de HCl utilizada para conservação da amostra. Verifica-se que para este tipo de águas a acidificação da amostra é decisiva para manter o As em solução: nas amostras **G1** e **G3** há um aumento nítido na concentração de As(III) com o aumento da concentração de HCl, não sendo este efeito tão acentuado para a amostra **G5**. Há um parâmetro químico extremamente importante que não pode deixar de ser tido em conta e que está directamente relacionado com este efeito: a concentração de Fe(II) na amostra de água. A amostra **G1** apresenta um teor de Fe(II) de cerca de 7 mg/L, a **G3** de cerca de 3 mg/L e a **G5** de cerca 0,2 mg/L. A concentração de Fe(II) na amostra **G5** é bastante inferior à das outras duas águas, daí o efeito do aumento da concentração de HCl não ser tão acentuado no aumento da concentração de As(III), principalmente entre as concentrações de 0,05 e 0,1 mol/L de HCl (uma concentração mais baixa de HCl é suficiente para manter o Fe(II) em solução). Quanto às amostra **G1** e **G3**, se não forem acidificadas ou se a concentração de HCl for inferior a 0,1 mol/L ocorre perda significativa de arsénio. Isto deve-se ao facto da acidez não ser suficiente para impedir a precipitação de óxidos de ferro (aliás fenómeno que foi observado nestas amostras), que levam à remoção de arsénio por adsorção ou coprecipitação [14]. Pode-se dizer que, em termos visuais, a precipitação foi mais acentuada nas amostras **G1** e **G3** (são as que apresentam mais Fe(II) na sua composição), e dentro de cada amostra a precipitação foi maior para as amostras menos acidificadas, como seria de prever. As amostras acidificadas a 0,1 mol/L de HCl apresentavam-se límpidas no momento da análise.

Relativamente ao As(total) para as amostras **G1** e **G3**, para as concentrações de 0 e 0,05 mol/L de HCl, com ou sem desarejamento, decidiu-se não determiná-lo, dado ter ocorrido já extensa precipitação de óxidos de ferro na altura em que se ia proceder à sua análise, impossibilitando retirar conclusões muito fidedignas em termos da relação As(III) / As(V) e da relação entre a concentração de As(V) *versus* concentração de HCl.

Voltando à amostra **L1**, pode-se dizer que não apresentou precipitação visível durante o tempo em que decorreu o estudo, o que está de acordo com o facto de apresentar uma concentração em Fe(II) inferior a 0,05 mg/L. Esta é também a razão porque a variação da concentração de HCl na conservação da amostra não tem influência significativa no valor da concentração de As(V).

Para complementar este estudo utilizaram-se algumas amostras de águas naturais que estavam a ser sujeitas a controlo sistemático na secção de Hidroquímica (amostras colhidas pelos clientes: para as águas gasocarbónicas, além da colheita normal, sem qualquer tipo de conservação, é efectuada uma colheita adicional da amostra com acidificação a 0,05 mol/L de HCl). Os resultados estão representados na Figura III. 8.

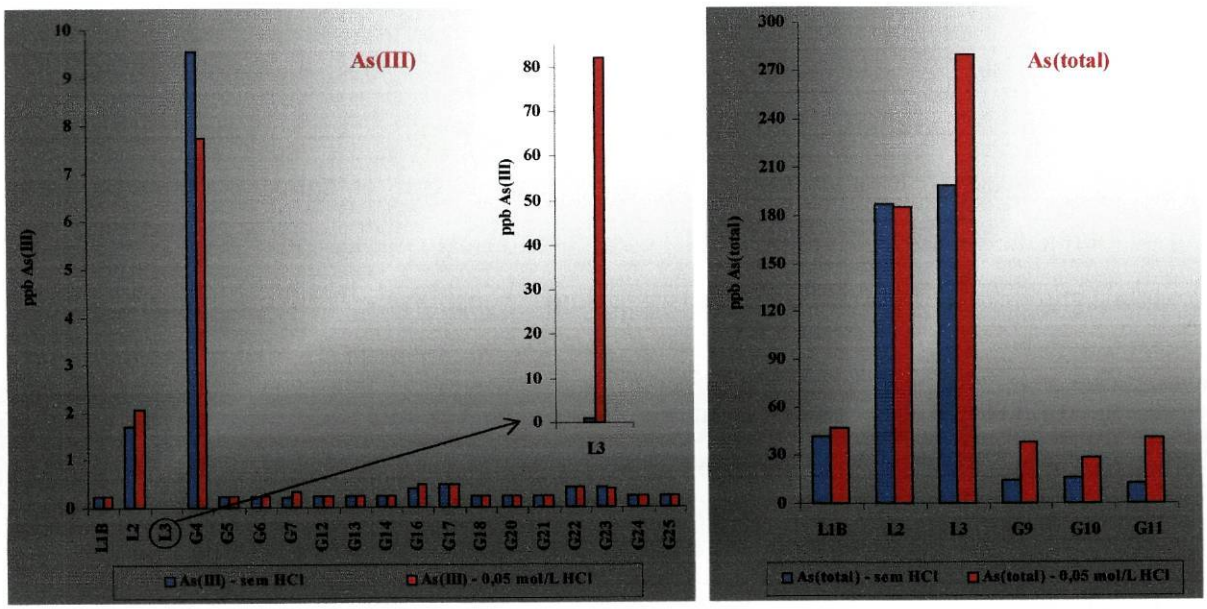


Figura III. 8 - Comparação das concentrações de As(III) e As(total) em amostras não preservadas com HCl e as mesmas preservadas em 0,05 mol/L de HCl (as leituras nas amostras sem HCl e com 0,05 mol/L HCl foram efectuadas no mesmo dia).

Mais uma vez se verifica que as amostras preservadas em 0,05 mol/L apresentam maior concentração em As(III) e em As(total). Para as gasocarbónicas esse facto deve-se, essencialmente, ao facto da precipitação dos óxidos de ferro ser impedida devido ao aumento da acidez do meio por adição do HCl; para as águas de nascente, pode haver um retardamento no processo de oxidação do As(III) pelo facto da acidez da solução ser superior ao normal, muito embora para algumas delas a diferença entre a concentração de As(total) nas amostras não conservadas e nas conservadas a 0,05 mol/L de HCl não seja significativa.

Concluindo, o desarejamento das amostras no momento da colheita não parece ter grande influência na conservação das espécies de arsénio mas a acidificação a 0,1 mol/L de HCl é indispensável, principalmente nas águas do tipo gasocarbónicas devido à presença de Fe(II) na sua composição química. Assim, o procedimento a adoptar no momento da colheita de amostras de águas naturais para estudos de especiação do arsénio será a acidificação imediata da amostra a 0,1 mol/L com HCl.

3.4.2 - Estudo do efeito do Fe(II)

A presença de Fe(II) na composição química de uma água é como, se viu, determinante na estabilidade das espécies inorgânicas de arsénio em solução pelo que, e de acordo com os resultados obtidos, surge uma questão que seria interessante conhecer: o que acontece ao arsénio inorgânico durante a fase de engarrafamento de uma água gasocarbónica (note-se que este tipo de água é o que apresenta um teor mais elevado de Fe(II) na sua composição química)? Esta questão surgiu, também, porque três das amostras colhidas são comercializadas engarrafadas, pelo que se decidiu comprar no mercado as respectivas águas e proceder à especiação iónica nestas águas conjuntamente com as amostras colhidas. Como em nenhuma das águas se detectou As(III) e em duas das águas engarrafadas gasocarbónicas o As(total) era bastante inferior ao da amostra colhida, pensou-se estudar o comportamento das espécies inorgânicas de arsénio ao longo do processo de engarrafamento. È evidente que a água engarrafada não corresponde à água colhida, uma vez que são utilizados dois ou mais furos, podendo a concentração de arsénio ser diferente em cada um deles. Por outro lado, a velocidade de bombagem é diferente de furo para furo, o que significa que a água de um dado furo poderá estar presente em quantidade superior à dos outros. Se esta água não apresentar valores elevados de arsénio, terá um efeito de diluição na mistura sobre o arsénio resultante da água dos outros furos. Torna-se, assim, necessário determinar o arsénio na água resultante da mistura das águas dos vários furos, destinada ao engarrafamento, para se poder tirar conclusões seguras.

Foi pedida permissão a uma empresa que engarrafa e comercializa águas gasocarbónicas para colher amostras de água ao longo das várias fases do processo de engarrafamento. A empresa não colocou qualquer reticência à recolha das amostras até porque a água que utiliza para engarrafamento não apresenta, à partida, concentrações em As(total) e em As(III) muito elevadas, pelo que o estudo peca por não mostrar inequivocamente variabilidades muito notórias nos valores de concentração de arsénio durante as várias fases do processo de engarrafamento, como se irá ver de seguida.

3.4.2.1 - Efeito do Fe(II) na intensidade do pico de As(III)

Decidiu-se iniciar o estudo pela avaliação do efeito do Fe(II) na intensidade do pico de As(III) em águas gasocarbónicas, dado serem aquelas que apresentam um teor mais elevado de Fe(II) na sua composição química. Para isso, decidiu-se usar uma água gasocarbónica

engarrafada, dado já não apresentar iões ferro em quantidade significativa na sua composição (lembrar a remoção do ferro no processo de engarrafamento). A água foi desarejada previamente com árgon durante 20 min e utilizou-se uma toma de 20 mL em todos os ensaios (para um volume final de solução de 25 mL). Começou por se analisar só a amostra de água sem adição de As(III) ou Fe(II). Depois, preparou-se uma nova solução de amostra de água mas, agora, adicionando-se 8 ppb de As(III). Registou-se o voltamograma e sobre esta solução foi-se efectuando adições sucessivas de uma solução de cerca de 1000 ppm de Fe(II) (preparada no momento a partir de $FeSO_4.7H_2O$), registando-se os voltamogramas após cada adição. Para terminar, preparou-se uma outra solução da amostra de água, agora adicionada de 40 ppm de Fe(II) mas sem adição de As(III). Os resultados estão representados na Figura III. 9 e, como se pode observar, a presença de Fe(II) não tem qualquer efeito significativo sobre a I_p do As(III) (aliás, já verificado aquando no estudo de interferentes no ponto 3.6 da Parte II, só que em soluções padrão e não de amostras reais de águas naturais).

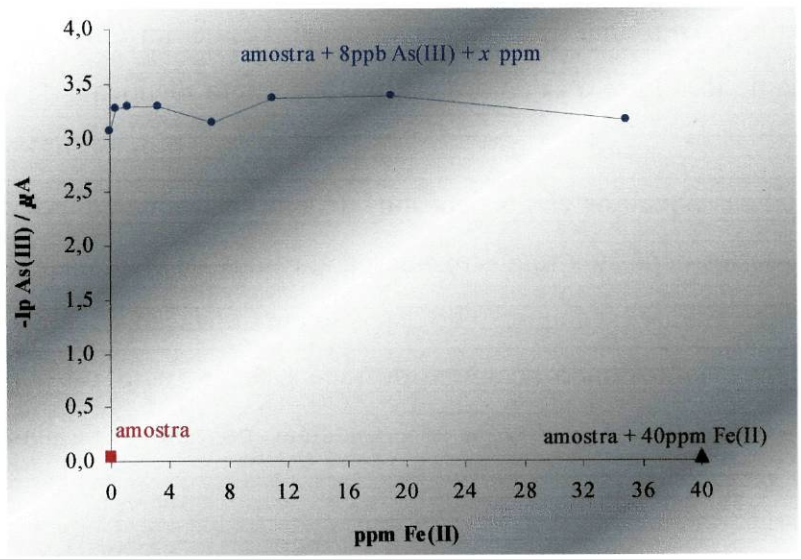


Figura III. 9 – Efeito da concentração de Fe(II) sobre a I_p do As(III) numa água gasocarbónica (engarrafada). Solução amostra (■), solução amostra adicionada de 40 ppm de Fe(II) (▲), solução amostra adicionada de 8 ppb de As(III) e x ppm de Fe(II) (●), com x = 0 - 0,4 - 1,2 - 3,2 – 7 – 11 – 19 - 35 ppm de Fe(II).

3.4.2.2 - Evolução do arsénio inorgânico durante a fase de engarrafamento de uma água gasocarbónica

Antes de se passar ao estudo propriamente dito é útil observar, em linhas gerais, o processo de engarrafamento de uma água gasocarbónica – veja-se a Figura III.10.

- A água proveniente de uma ou várias captações (a água das várias captações não apresenta, na maioria dos casos, a mesma composição química) entra no *depósito de recepção*, onde é misturada e deixada estabilizar.
- Passa de seguida para um depósito de oxigenação, onde é insuflado O_2 de modo a oxidar o Fe(II) a Fe(III), levando à posterior precipitação de óxidos de Fe(III) (o objectivo deste passo é a remoção do iões de ferro da água para que não ocorra precipitação de óxidos de ferro na água engarrafada que chega ao consumidor).
- Passa de imediato para o primeiro depósito de decantação, **D1**, onde permanece um dado tempo para que ocorra a precipitação dos óxidos de ferro e a sua decantação. A água do depósito 1 passa para o depósito **D2**, onde permanece um outro dado tempo, continuando a ocorrer alguma precipitação de ferro e a sua decantação.
- Passa depois para o depósito **D3** e deste para o **D4**, onde permanecem um dado tempo para que haja mais decantação. À saída do depósito **D4** a água apresenta já uma concentração em iões ferro inferior ao VMR de 0,1 mg/L. O processo de remoção dos iões ferro termina com uma filtração mais fina através de um *filtro de placas*, embora a concentração de iões ferro á saída deste filtro seja muito idêntica à da saída do depósito **D4**.
- Daqui, a água passa para os vários depósitos de aprovisionamento, **A1**, **A2**, **A3** e **A4**. A água de um destes depósitos será utilizada para a linha de enchimento, mantendo-se os outros como reserva até esgotamento do depósito em utilização.
- O CO_2 que se vai libertando ao longo de todo este processo vai sendo recolhido no *depósito de recepção de CO_2 livre* e só é injectado novamente na água engarrafada no fim da linha de enchimento.

Os pontos onde se procedeu à recolha das amostras foram: no **depósito de recepção**, nos depósitos de decantação **D2** e **D4**, e no depósito de aprovisionamento **A3** (ver Figura III. 10). As amostras foram acidificadas de imediato a 0,1 mol/L de HCl. No laboratório do IGM foram analisadas por Espectrofotometria de Absorção Atómica com Chama para determinação do teor em ferro total, e por Voltametria de Redissolução Catódica com Onda Quadrada para determinação do As(III) e do As(total) inorgânico, utilizando os métodos optimizados e descritos na Parte II deste trabalho. Os resultados estão representados na Figura III. 11 e Tabela III. 1.

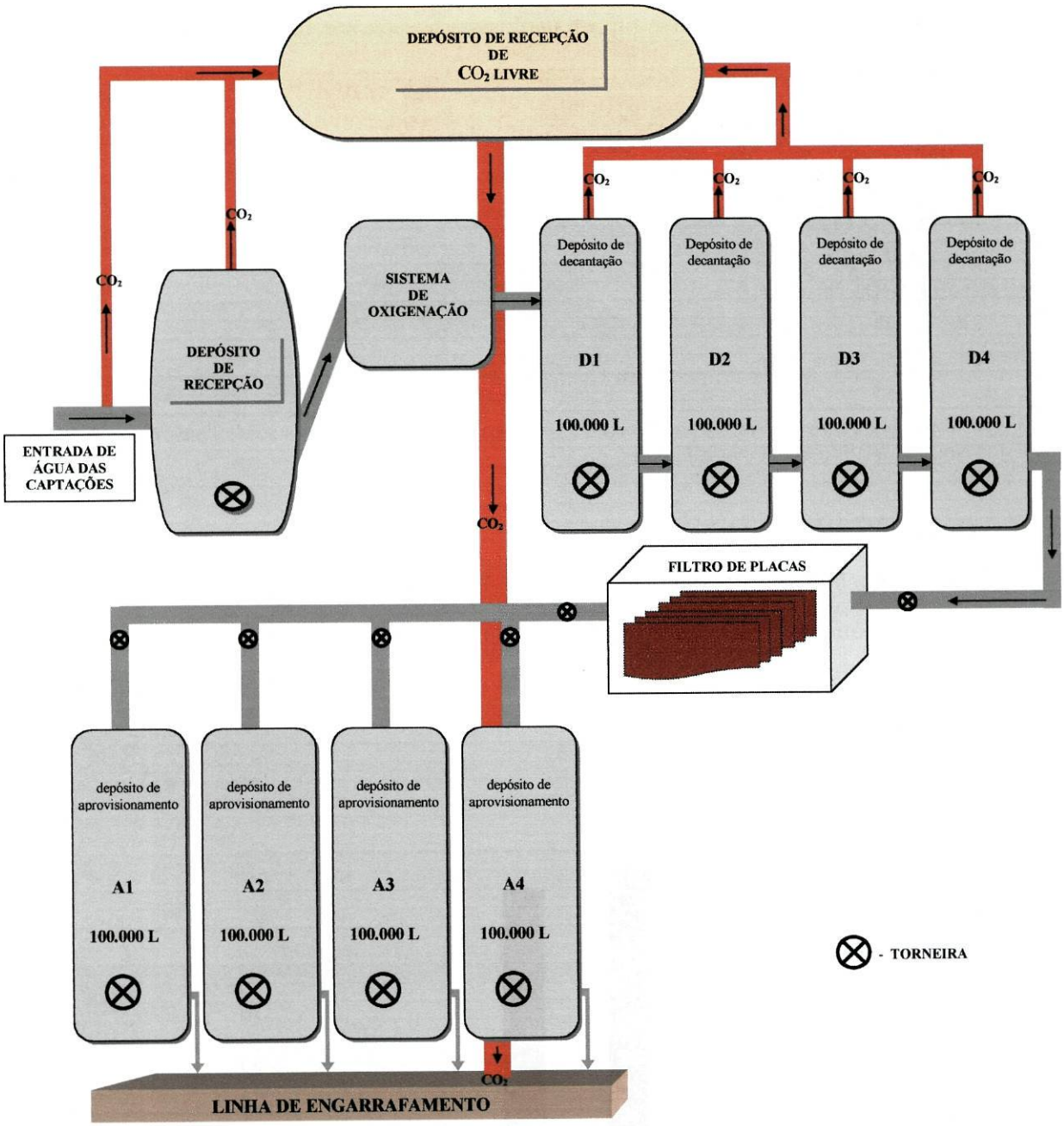


Figura III. 10 – Esquema do processo de engarrafamento de uma água mineral gasocarbónica.

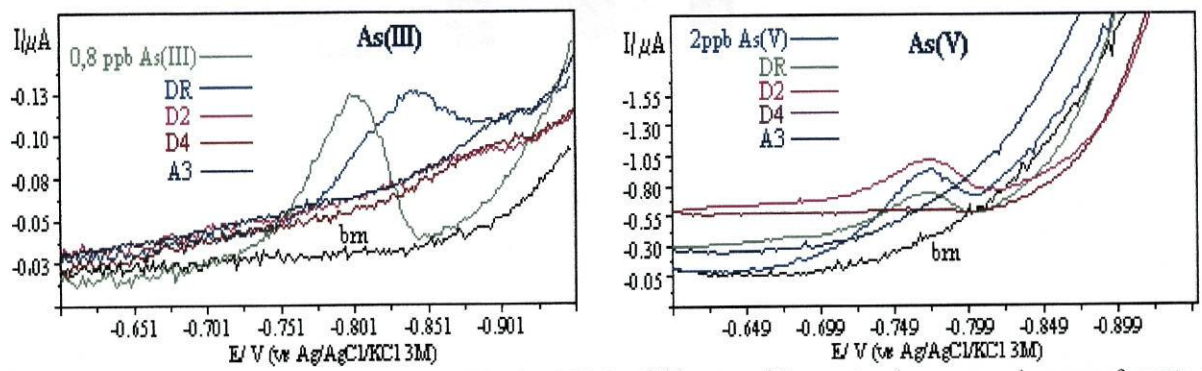


Figura III. 11 – Voltamogramas das amostras (diluídas 1,25x) colhidas nos vários pontos do processo de engarrafamento e acidificadas a 0,1 mol/L de HCl: **DR** – depósito de recepção; **D2** – depósito de decantação D2; **D4** – depósito de decantação D4; **A3** – depósito de aprovisionamento (**brn** – branco; **0,8 ppb As(III)** – solução padrão de As(III) para comparação; **2 ppb As(V)** – solução padrão de As(V) para comparação).

Tabela III. 1 – Resultados para o Fe(total), As(III) e As(total) nas amostras de uma água gasocarbónica colhida em vários pontos do processo de engarrafamento e acidificada de imediato a 0,1 mol/L de HCl.

Ponto de colheita	ppm Fe(total)	ppb As(III) **média** (DP)	ppb As(total) **média** (DP)
Depósito de Recepção DR	4,3	**0,74** (0,16)	**1,86** (0,15)
Depósito de Decantação **D2**	4,1	**0,40** (0,13)	**1,32** (0,83)
Depósito de Decantação **D4**	1,5	**0,58** (0,03)	**< 1**
Depósito de Aprovisionamento **A3**	< 0,3	**0,76** (0,06)	**< 1**

NOTA: a média e respectivo desvio padrão (DP) são referentes a duas leituras sobre duas tomas distintas da mesma amostra, analisadas em dias diferentes.

Os valores obtidos para o As(total) seguem a tendência que se previa: uma diminuição da sua concentração à medida que a concentração do Fe(II) da amostra diminui por oxidação a Fe(III) e subsequente precipitação sob a forma de óxidos, que vão sendo removidos sucessivamente por decantação ao longo do processo de engarrafamento, como se pode verificar na Figura III. 12.

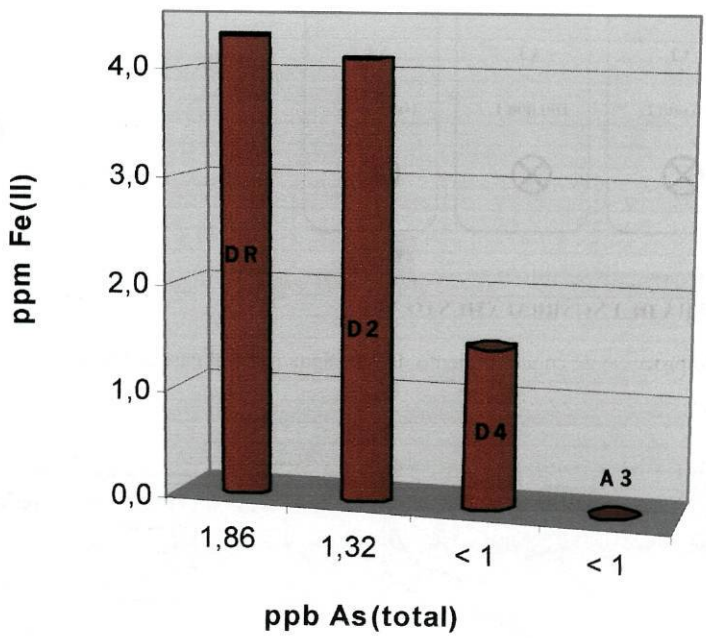


Figura III. 12 – Concentração do As(total) inorgânico e concentração do Fe(dissolvido) presente na amostra de água gasocarbónica em vários pontos do processo de engarrafamento: **DR** – depósito de recepção; **D2** – depósito de decantação D2; **D4** – depósito de decantação D4; **A3** – depósito de aprovisionamento A3.

Relativamente ao As(III), os resultados parecem incongruentes uma vez que o valor no depósito de recepção deveria ser o mais elevado e era esperado que diminuísse ao longo do processo de engarrafamento. Este comportamento deve-se ao facto do valor de As(III) nas

soluções de leitura ser da ordem dos 0,4 ppb ou inferior, como se pode ver na Figura III. 11, situando-se na zona do limite de detecção do método.

Como se pode constatar, a escolha (um pouco condicionada) da água gasocarbónica para estudo não foi muito feliz, pois logo à partida apresenta teores em As(total) e As(III) bastante baixos, muito perto dos limites de detecção dos métodos, não permitindo uma boa avaliação da evolução da concentração de arsénio ao longo do processo.

3.4.3 - Estabilidade da amostra ao longo do tempo, após colheita

Utilizando as amostras referentes ao estudo do ponto **3.4.1** (efeito do HCl e do desarejamento das amostras no momento da colheita), foi-se avaliar se a concentração de As(III) e As(total) nas amostras contidas nos recipientes de colheita (mantidos rolhados no laboratório à temperatura ambiente e tendo sido abertos várias vezes) variavam ao longo do tempo. Na Tabela III. 2 resumem-se os valores obtidos para este estudo. As amostras referenciadas com as letra **L**, **G, S** e **AQ** correspondem, respectivamente, a Águas de Nascente Lisas, a Águas Minerais Gasocarbónicas, a Águas Minerais Sulfúreas e a "águas sintéticas" do programa de ensaios interlaboratoriais AQUACHECK. Amostras idênticas (mesmo furo ou nascente) mas colhidas em datas diferentes são referenciadas pela mesma primeira letra e número mas é adicionada uma segunda letra após o número: por exemplo, **L1*A*** e **L1*B***.

Analisando os dados da tabela verifica-se que há uma variabilidade nos resultados que torna difícil retirar conclusões inequívocas sobre a estabilidade das soluções no que diz respeito ao As(III) e As(total). Note-se que as soluções com valores de As(total) superiores a 100 ppb tiveram que ser diluídas 12,5 a 25 vezes, o que faz com que uma flutuação na ordem de 1 ppb seja convertida em 12 a 25 ppb na amostra. Mesmo assim, é possível notar que a concentração de As(total) se mantem sensivelmente constante durante, pelo menos, cerca de três meses, independentemente da acidez com que foi preservada a amostra.

Nas Águas de Nascente (**L**) verifica-se que para as águas que apresentam um teor em As(total) elevado (> 100 ppb), caso das águas **L2** e **L3**, a concentração inicial de As(III) de cerca de 20 ppb baixa para valores inferiores a 2 ppb ao fim de 40 dias, portanto, diminui cerca de 10 vezes. A razão para esta diminuição na concentração de As(III) deve-se, muito provavelmente, á oxidação desta espécie a As(V), dado estas águas não apresentarem Fe(II) na sua composição química (Fe < 0,1 ppm). Algo semelhante se passa para a Água Mineral Sulfúrea (**S**) estudada, não apresentando também Fe(II) na sua composição química. Para as

Águas de Nascente com concentrações de As(total) da ordem dos 50 ppb, verificou-se que o As(III) não estava presente em concentrações superiores a 0,25 ppb.

Tabela III. 2 – Resultados obtidos para o estudo sobre a estabilidade da amostra ao longo do tempo, após colheita.

Código da Amostra	tempo após colheita dias	ppb As(III)	ppb As(total)	ppb As(III)	ppb As(total)	tempo após colheita dias	ppb As(III)	ppb As(total)	ppb As(III)	ppb As(total)	tempo após colheita dias	ppb As(III)	ppb As(total)	ppb As(III)	ppb As(total)
		sem HCl					**0,05 mol/L HCl**					**0,1 mol/L HCl**			
		sem desarej.		**desarej. N_2**			**sem desarej.**		**desarej. N_2**			**sem desarej.**		**desarej. N_2**	
L1A	1 23	< 0,25 < 0,25	--- 68,9	< 0,25 < 0,25	--- 73,4	1 23	< 0,25 < 0,25	--- 66,5	< 0,25 ---	--- 68,8	1 16 23 60 160	< 0,25 --- --- --- < 0,25	--- 72,1 58,9 72,6 ---	< 0,25 --- --- --- 0,30	--- 33,1 33,2 32,5 ---
L1B	0 40 100	< 0,25 < 0,25 ---	--- --- 41,3	--- --- ---	--- --- ---	0 40 60 100	< 0,25 < 0,25 --- ---	--- --- 50,2 44,5	--- --- --- ---	--- --- --- ---	1 16 23 60 160	< 0,25 --- --- --- < 0,25	--- 72,1 58,9 72,6 ---	< 0,25 --- --- --- 0,30	--- 77,0 --- 79,5 ---
L2	0 40 100	11,6 1,6 ---	--- 221 187	--- --- ---	--- --- ---	35 60 65 100	2,7 --- --- ---	--- 220 219 186	--- --- --- ---	--- --- --- ---	--- ---	--- ---	--- ---	--- ---	--- ---
L3	0 45 105	17,8 0,96 ---	--- --- 198	--- --- ---	--- --- ---	45 65 100	82 --- ---	--- 262 279	--- --- ---	--- --- --	--- ---	--- ---	--- ---	--- ---	--- ---
L5A	0 15 60 120	< 0,25 < 0,25 < 0,25 ---	--- --- 31,6 42,3	--- --- ---	--- --- ---	--- ---	--- ---	--- ---	--- ---	--- ---	--- ---	--- ---	--- ---	--- ---	--- ---
L5B	0 8 25 70	< 0,25 < 0,25 --- ---	--- --- 37,3 46,8	--- --- --- ---	--- --- --- ---	--- ---	--- ---	--- ---	--- ---	--- ---	--- ---	--- ---	--- ---	--- ---	--- ---
G1	2 ---	3,4 ---	--- ---	2,2 ---	--- ---	2 ---	4,7 ---	--- ---	5,1 ---	--- ---	2 16 24 40 50 60	5,6 --- --- 5,0 7,1 5,2	--- 8,6 8,5 --- --- ---	6,0 5,2 --- --- 4,2 3,9	--- 8,6 8,7 --- --- 9,5
G2	3 ---	11,7 ---	--- ---	10,5 ---	--- ---	3 ---	21,3 ---	--- ---	23,7 ---	--- ---	3 16 24 40 60	35,9 --- --- 24,8 19,2	--- 33,1 30,6 --- 32,2	32,4 --- --- 24,2 20,6	--- 33,1 33,2 --- 32,5
G3	2 23 40 60	105 --- 132 126	--- 112 --- 124	115 115 99 77	--- 106 --- 132	2 23 40 60	128 --- 149 114	--- 126 --- 116	121 113 104 79	--- 116 131 ---	2 16 23 40 60 160	129 --- --- 118 69,4 50,3	--- 129 125 --- 126 ---	70,0 --- 74,1 64,0 47,2 ---	--- 151 (?) 121 --- 127 ---
G9	--- ---	--- ---	--- ---	--- ---	--- ---	7 14	24,9 21,4	--- ---	--- ---	--- ---	--- ---	--- ---	--- ---	--- ---	--- ---
G11	--- ---	--- ---	--- ---	--- ---	--- ---	7 21	51,5 12,1	--- ---	--- ---	--- ---	--- ---	--- ---	--- ---	--- ---	--- ---
S22	9 60	16,9 < 0,25	--- ---	--- ---	--- ---	--- ---	--- ---	--- ---	--- ---	--- ---	--- ---	--- ---	--- ---	--- ---	--- ---
S26	8 16	--- ---	< 2,5 3,6	--- ---	--- ---	--- ---	--- ---	--- ---	--- ---	--- ---	--- ---	--- ---	--- ---	--- ---	--- ---

Sem desarej. – amostras não desarejadas com N_2 no momento da colheita
desarej. N_2 – amostras desarejadas com N_2 no momento da colheita

Relativamente às Águas Minerais Gasocarbónicas (**G**), verifica-se uma tendência geral para uma diminuição da concentração de As(III) com o tempo, muito embora não seja um

processo rápido. Neste tipo de águas, podem ocorrer dois processos que levam à diminuição da concentração de As(III): a oxidação a As(V) por contacto com o O_2 do ar e a coprecipitação com óxidos de ferro, dado ser característico destas águas teores em Fe(II) até cerca de 16 ppm. O último processo pode ser, também, responsável pela diminuição da concentração do As(total), muito embora isso não seja notório neste conjunto de resultados.

Aproveitando o facto de uma toma das Águas Sulfúreas na Secção de Hidroquímica ser sujeita a **arejamento** durante uma noite (fotografia do sistema de arejamento na parte C da Figura III.13), com o objectivo de oxidar as espécies de S (HS^-, $S_2O_3^{2-}$) a SO_4^{2-} para posterior realização do ensaio de sulfuração total, decidiu-se efectuar um estudo sobre a concentração de As(III) na **amostra não arejada** *versus* **amostra arejada** de modo a se verificar a existência, ou não, de oxidação do As(III) a As(V).

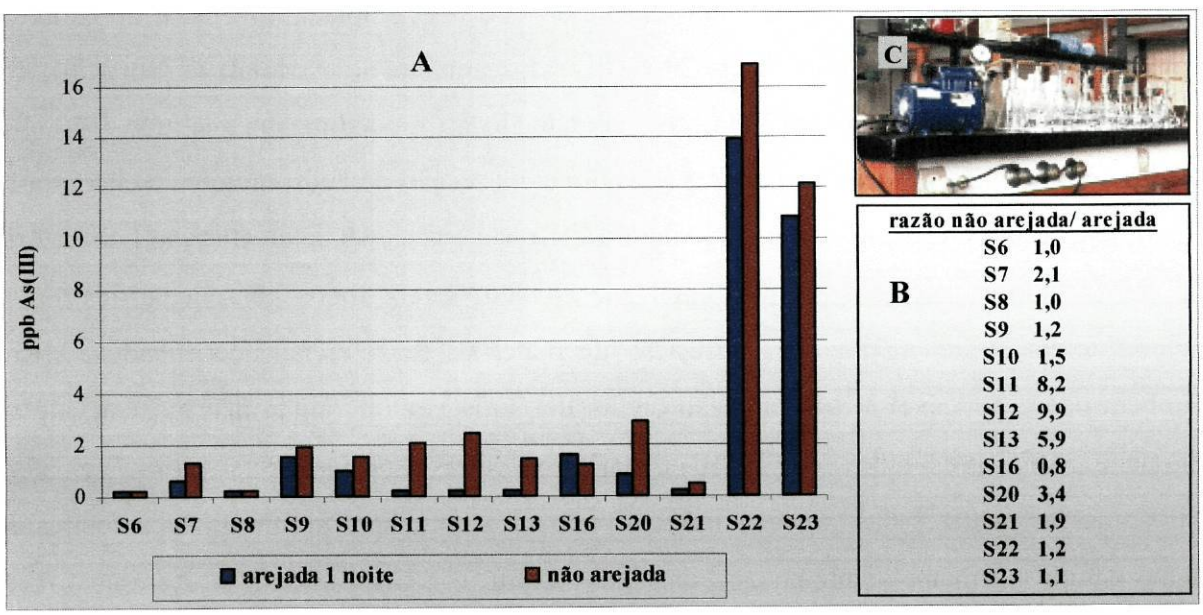


Figura III. 13 – Efeito do arejamento em Águas Minerais Sulfúreas na concentração do As(III). **A)** coluna azul (■): concentrações de As(III) nas amostras sujeitas a arejamento (via compressor) durante uma noite; coluna castanha (■): concentrações de As(III) nas amostras não desarejadas; **B)** Razão da concentração de As(III) entre a amostra **não arejada** e a **arejada**. **C)** Fotografia do sistema de arejamento das tomas de águas sulfúreas.

Os resultados estão representados na Figura III. 13, onde se pode observar (parte **A** da figura) que há uma diminuição sistemática da concentração de As(III) na amostra arejada relativamente à não arejada, muito embora a razão da concentração de As(III) entre a amostra **não arejada** e a **arejada** (parte **B**) não seja muito significativa para a maioria das amostras, principalmente para as amostras que apresentam valores mais elevados de As(III). As razões mais significativas foram observadas em amostras com baixa concentração em As(III) (da

ordem dos 2 ppb) que, ao serem arejadas, acabam por perder o As(III), muito provavelmente, por oxidação a As(V).

Resumindo, é de prever que as Águas Sulfúreas não se consigam manter estáveis por muito tempo devido a oxidação do As(III) a As(V).

4 - APLICAÇÃO DOS MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DE As(III) E As(total) A ÁGUAS NATURAIS

Os métodos optimizados na **Parte II** para determinação do As(III) e As(total) foram aplicados a várias amostras de águas naturais. Os resultados foram controlados através de ensaios de recuperação e de duplicados. No caso da determinação do As(total) foi, também, possível controlar os resultados por método cruzado, utilizando a metodologia de Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma do tipo ICP acoplada a Gerador de Hidretos (EEO-ICP-GH). Este método EEO-ICP-GH de doseamento de As(total) (e Sb(total)) foi optimizado no âmbito deste trabalho, correspondendo ao procedimento analítico PA024H, utilizado como método de rotina em águas naturais na secção de Hidroquímica e encontra-se acreditado pelo IPQ. O método cruzado para As(III) não é possível de efectuar no Laboratório do IGM, dado os métodos instrumentais que existem serem todos para quantificação de valores totais dos elementos. A utilização de materiais de referência certificados, MRC, também não é aplicável à determinação de As(III), uma vez que ainda não existem, até ao momento, MRC preparados com As(III) e As(V) ou outras espécies. Para As(total) existem MRC mas as matrizes das "águas sintéticas" não se assemelham muito às das amostras de águas naturais, principalmente no caso das águas sulfúreas e gasocarbónicas. Acresce o facto de muitos destes MRC serem preparados com certos elementos em quantidades muito elevadas relativamente às que ocorrem nas águas naturais, elementos esses que são interferentes nos métodos voltamétricos como o Se, o Sb e o Sn.

O código atribuído às amostras pode ser constituído por 4 caracteres, **A n_1 B n_2**:

- **A** – identifica o tipo químico da água: **L**, Água de Nascente; **S**, Água Sulfúrea e **G** Água Gasocarbónica;
- **n_1** – identifica o ponto de colheita: o mesmo número corresponde ao mesmo furo (ou nascente);
- **B** – identifica a data de colheita: a mesma letra corresponde à mesma data de colheita;
- **n_2** – identifica conservações diferentes da amostra (diferente concentração de HCl, com ou sem desarejamento, etc).

4.1 - Ensaios de Recuperação

Nas Tabelas III.3 e III.4 apresentam-se as compilações dos ensaios de recuperação efectuados para a determinação, respectivamente, de As(total) e de As(III). Como se pode verificar a maioria dos resultados de recuperação encontram-se entre valores de 80% e 120%, quer para As(total) quer para As(III), o que é perfeitamente aceitável para concentrações da ordem dos ppb. Existem algumas recuperações que se encontram abaixo ou acima destes limites, o que pode ser devido a vários factores. As amostras que apresentaram recuperações acima de 120% foram aquelas em que as tomas utilizadas foram as de menor volume, nomeadamente, 1 mL para **L2A1** e **L4B** na Tabela II. 3, e 2 mL para **G5A1** e **G5A6** na Tabela III. 4: tendo em conta que o volume final é de 25 mL, uma variabilidade da ordem de 1 ppb na leitura corresponde a uma variação de 25 ppb (toma de 1 mL) e 12,5 ppb (toma de 2 mL) na amostra corrigida.

No caso das recuperações inferiores a 80%, o factor predominante é, muito provavelmente, o efeito de matriz, até porque todos estes casos correspondem a amostras em que se usou o volume de toma máximo possível, que é de 20 mL. É de realçar que na maioria destes casos não foi possível proceder a uma diluição maior da amostra, o que atenuaria os efeitos de matriz, porque os valores de As(total) e de As(III) eram demasiado baixos.

Relativamente às baixas recuperações obtidas para duas amostras da água sintética AQUACHECK, **AQ7A** e **AQ7B**, o factor é a presença de interferentes, nomeadamente, o selénio (2,95 ppb), o estanho (78,9 ppb) e o antimónio (8,2 ppb). A toma mínima que foi possível usar foi de 3 mL (note-se que o VR para As(total) é de 35 ppb), o que coloca o valor de leitura perto do limite de detecção do método e, ao mesmo tempo, não consegue ser uma diluição suficiente para eliminar por completo a interferência do estanho (com a diluição, a solução de leitura apresenta 9,5 ppb de Sn o que é ainda um valor superior a 4 ppb, valor abaixo do qual a interferência é desprezável).

Tabela III. 3 – Ensaios de recuperação para As(total) efectuados em vários tipos de águas naturais.

Código da amostra	ppb As(total)							%R
	n	Amostra = C_A	DP	Adicionado = C_{Ad}	n	Recuperado = C_R	DP	
L1A1	3	77,8	2,3	50	2	131		**107**
L1B	2	42,9	2,2	20	2	60,4	6,8	**88**
L2A1	1	187		50	1	250		**126**
L2A3	1	186		100	1	280		**95**
L3A1	1	198		50	1	232		**68**
L3A3	3	268	10	50	1	314		**92**
L4B	1	187		100	1	315		**128**
L4C	1	218		100	1	304		**86**
L5C	1	42,3		20	1	60,4		**91**
L5D	3	40,5	5,5	20	1	64,5		**120**
S1	2	18,41	0,08	10	1	27,6		**92**
S3	1	2,8		5	1	6,5		**74**
S4	2	3,0	0,14	5	1	6,6		**72**
S10C	1	3,3		5	1	7,8		**90**
S10D	1	4,7		5		9,2		**90**
S13B	1	< 1,3		5		3,9		**77**
S14B	1	5,5		5	1	8,11		**53**
S18	2	9,4	0,40	10	1	18,0		**86**
S28	1	< 1,3		5	1	5,1		**102**
S29	1	29,4		10	1	40,7		**113**
G1A1	1	8,7		10	1	18,5		**98**
G1A2	1	8,5		10	1	19,6		**111**
G1B	1	8,8		10	1	16,3		**75**
G2A	1	1,3		5	1	5,93		**94**
G3A1	2	30,5	0,80	20	2	55,5	1,1	**125**
G3A2	1	32,5		20	1	52,7		**101**
G4A	1	9,9		10	1	20,1		**102**
G8B	1	< 1,3		5	1	5,3		**106**
G11B	2	38,0	0,64	20	1	62,3		**122**
G12B	1	32,6		20	1	54,4		**109**
G12B	1	34,8		10	1	43,7		**89**
G13B	2	43,2	0,74	20	1	61,9		**94**
G13C	4	40,0	0,89	20	2	56,4	0,25	**82**
G28	1	143		50	1	199		**112**
G29	1	15,7		10	1	23,1		**74**
AQ4B	1	14,5		14,3	1	26,1		**81**
AQ5B	1	28,3		50	1	75,5		**94**
AQ6B	1	29,3		50	1	74,9		**91**
AQ7A	1	15,7		33,3	1	38,9		**69**
AQ7B	1	14,2		25	1	32,0		**71**

n – número de leituras independentes
DP – desvio padrão associado à média das leituras
%R –percentagem de recuperação calculada como 100 ($C_R - C_A$) / C_{Ad}
< - valor inferior ao limite de detecção multiplicado pelo factor de diluição (*<LDxf*)

Tabela III. 4 - Ensaios de recuperação para As(III) efectuados em vários tipos de águas naturais.

Código da amostra	ppb As(III)							%R
	n	Amostra = C_A	DP	Adicionado = C_{Ad}	n	Recuperado = C_R	DP	
L1A1	1	< 0,25		2,0	1	1,9		**94**
L1A2	1	< 0,25		2,0	1	2,1		**105**
L1A3	1	< 0,25		2,0	1	1,9		**93**
L1A4	1	< 0,25		2,0	1	2,0		**100**
L1A5	1	< 0,25		2,0	1	1,9		**95**
L1A6	1	< 0,25		2,0	1	2,0		**101**
G1A1	1	6,0		2,5	1	8,5		**100**
G1A2	1	5,6		2,5	1	8,1		**98**
G1A3	1	5,1		2,5	1	7,2		**84**
G1A4	1	3,4		2,5	1	5,4		**80**
G1A5	1	4,7		2,5	1	6,9		**87**
G1B	1	6,5		5	1	9,7		**64**
G2B	1	0,88		2,5	1	2,43		**62**
G3A1	2	32,5	2,4	5	2	38,5	3,9	**122**
G3A2	2	23,7	0,73	5	1	29,5		**115**
G3A3	1	11,7		5	1	17,1		**109**
G3A4	1	21,3		5	1	26,3		**101**
G4B	1	< 0,25		2,5	1	1,6		**65**
G5A1	1	115		12,5	1	131		**130**
G5A2	1	121		25	1	146		**97**
G5A3	1	70		25	1	95		**100**
G5A4	1	105		25	1	129		**97**
G5A5	1	128		25	1	155		**106**
G5A6	2	124	7,1	25	2	159	8,0	**143**
G5A7	2	69	7,1	50	2	121	2,0	**105**
G10B	1	< 0,25		5	1	5		**108**
G11A	2	25,8	1,3	5	1	28,2		**48**
G28	1	125		50	1	173		**96**
G30	1	19,1		5	1	25		**112**
G31	2	43,2		20	1	66,3		**115**

n – número de leituras independentes
DP – desvio padrão associado à média das leituras
%R –percentagem de recuperação calculada como 100 ($C_R - C_A$) / C_{Ad}
< - valor inferior ao limite de detecção multiplicado pelo factor de diluição (*<LDxf*)

4.2 - Regressão Linear na Comparação do Método *SW-CSV* com o Método EEO-ICP-GH

O método de *Regressão Linear* utilizado para comparação dos métodos analíticos EEO-ICP-GH e *SW-CSV* é o descrito na referência [89]. Só é possível aplicar este método comparativo para o método de determinação do As(total) dado que a EEO-ICP-GH só permite determinar a totalidade dos compostos de arsénio presentes na amostra. Não se dispõe no laboratório do IGM de outro método alternativo para determinação do As(III) nem, tão pouco, os ensaios interlaboratoriais em que o IGM participa preconizam a especiação iónica do arsénio, o que é demonstrativo do baixo número de laboratórios, mesmo a nível internacional, que se dedicam à especiação do arsénio. Os resultados obtidos encontram-se compilados na Tabela III. 5, apresentando-se ainda a percentagem de afastamento relativo entre os valores obtidos pelos dois métodos, tomando o valor de EEO-ICP-GH como valor de referência (método acreditado pelo IPQ).

Tabela III. 5 – Comparação do método SW-CSV com o método EEO-ICP-GH através do método da regressão linear, para As(total) em Águas Naturais.

Código da Amostra	SW-CSV			EEO-ICP-GH			%Afastamento Relativo
	n	DP	ppb As(total)	n	DP	ppb As(total)	
L1A1	3	4,9	74,4	1		74,5	0,13
L1A2	1		68,8	1		72,3	4,8
L1A3	1		73,4	2	0,42	71,3	-2,9
L1A4	1		68,9	2	1,3	69,2	0,43
L1A5	1		66,5	1		68,4	2,8
L1A6	1		72,1	1		68,5	-5,3
L4B	1		187	1		194	3,6
L5A	4	2,6	47,6	1		48	0,83
L5C	1		31,6	1		32	1,3
L5D	3	5,5	40,5	1		35	-16
S2	2	0,59	7,5	2	0,07	9,4	20
S3	1		2,8	1		2,1	-33
S4	3	0,14	3,0	1		3,6	17
S8C	2	0,08	1,9	1		1,8	-3,3
S8D	1		1,8	1		2	12
S9B	1		3,9	1		6,4	39
S9C	2	0,45	2,0	2	0,28	2,2	9,1
S10C	1		3,3	1		< 2	
S10D	1		4,7	1		5,1	7,8
S11B	1		7,1	1		6,7	-6,0
S12B	1		5,7	1		5,6	-1,8
S13A	1		< 1,25	1		< 2	
S14A1	1		3,9	1		4,6	15
S14A2	1		4,3	1		4,6	6,5

S14B	1		5,5	1		6,8	19
S15B	2	0,9	21,1	1		20,8	-1,4
S16	1		27,8	1		36,2	23
S17	2	3,5	65,8	1		72,6	9,4
S18	2	0,4	9,4	1		10,7	12
S19B	1		2,7	1		2,7	0,74
S19C	1		2,6	2	0,7	2,8	6,8
S24	1		2,5	1		4,2	40
S25	1		3,6	1		7,3	51
S26	1		2,9	1		2,1	-38
S27	1		< 1,25	1		<2	
S28	1		< 1,25	1		<2	
S29	1		29,4	2	2,3	29,0	-1,4
G1A1	2	0,04	8,7	1		9,2	5,4
G1A2	2	0,09	8,5	1		7,1	-20
G2A	1		1,25	1		< 2	
G3A1	2	0,35	32,9	1		32,1	-2,5
G3A2	3	1,6	31,4	1		32,0	1,9
G4A	1		9,9	1		9,8	-1,0
G5A5	1		125,8	1		127	0,94
G5A6	2	2,9	127	1		125	-1,6
G5A7	1		121	1		125	3,2
G8B	1		< 1,25	1		2,8	
G9B	1		< 1,25			< 2	
G11B	2	0,64	38,0	1		38,1	0,26
G11C	2	2	39,2	2	0	47	17
G12A	3	2,3	29,8	2	3	34	12
G12B	1		32,6	1		30,2	-7,9
G13B	2	0,23	43,2	1		40,8	-5,9
G13C	4	0,89	40,0	2	7,6	48,0	17
G18C	2		< 1,25	1		< 2	
G19C	2		< 1,25	1		3,2	
G23B	1		< 1,25	1		< 2	
G24B	1		< 1,25	1		< 2	
G26B	2		< 1,25	1		< 2	
AQ1A	1		34,2	1		34,3	0,29
AQ3C	1		12,1	3	0,84	12,2	0,82
AQ4B	1		14,5	3	0,29	15,2	4,6
AQ5A	1		26,8	3	1,1	24,8	-8,1
AQ6A	1		26,4	3	1,6	27,8	5,0
AQ6B	1		29,3	3	1,6	27,8	-5,4
AQ7A	1		15,7	5	0,87	18,6	16
AQ8A	1		11,3	5	1,4	12,6	10

%Afastamento Relativo = (Valor $_{SW-CSV}$ – Valor $_{EEO-ICP-GH}$) / – Valor $_{EEO-ICP-GH}$
n – número de leituras independentes
DP – desvio padrão associado à média das leituras

No **ANEXO 7** está representado o gráfico da recta de regressão obtida e os cálculos estatísticos efectuados para determinação dos respectivos parâmetros, assim como dos erros

relativos à ordenada na origem, **i**, e ao declive, **d**, para os dois níveis de confiança de 95% e 99%, de acordo com [89]. Os parâmetros da recta obtidos para estes dois níveis de confiança foram os seguintes (N. C. significa nível de confiança):

N. C. 95%	**ppb As(total) [EEO-ICP-GH] = (0,44 ± 0,98) + (1,014 ± 0,020) ppb As(total) [SW-CSV]**
N. C. 99%	**ppb As(total) [EEO-ICP-GH] = (0,44 ± 1,3) + (1,014 ± 0,026) ppb As(total) [SW-CSV]**

De acordo com este método, não há evidência para a existência de erros sistemáticos entre os resultados obtidos pelos dois métodos analítico dado que a ordenada na origem e o declive estão contidos no intervalo definido pelo respectivo erro, para os dois níveis de confiança utilizados.

Na Tabela III. 5 estão representados a vermelho os valores cujo afastamento relativo foi superior a 20%. Pode-se verificar que os afastamentos relativos mais acentuados surgem, na grande maioria dos casos, para as amostras que apresentam baixos teores em As(total), alguns dos quais se situam perto do limite de detecção dos métodos. O efeito de matriz no método de SW-CSV pode ser a razão para se observarem estes desvios, dado que alguns dos vários ensaios de duplicados efectuados demonstraram que para diluições mais elevadas os valores se aproximavam mais dos valores de EEO-ICP-GH, como se pode observar na Tabela III. 6 (note-se que para EEO-ICP-GH os efeitos de matriz são pouco prováveis, desde que a acidez dos padrões de calibração e das amostras sejam idênticas, não só porque a formação de hidretos elimina parcialmente a matriz introduzida no interior do plasma, mas também porque a temperatura atingida no plasma é extremamente elevada (6000-10000 K), conseguindo atomizar e ionizar eficazmente a amostra).

Como já foi dito anteriormente, para as amostras com baixo teor em As(total) não é possível proceder a diluições muito elevadas, sendo difícil eliminar o efeito de matriz e para as amostras AQUACHECK a presença de interferentes (Se, Sb, Sn, Mo) é o factor dominante na obtenção de resultados com afastamentos da ordem dos 10% a 20% relativamente ao valor de referência.

Concluindo, o método não parece apresentar erros sistemáticos. No entanto as diluições a praticar nas amostras devem ser devidamente estudadas, recorrendo a diferentes diluições e efectuando ensaios de recuperação para cada diluição praticada. Se possível, os resultados deverão ser controlados periodicamente através da utilização de outro método analítico, o que permitirá ajudar a avaliar a exactidão do método.

Tabela III. 6 – Efeitos de matriz no método SW-CSV evidenciados por ensaios de duplicados com diferentes factores de diluição e comparação dos respectivos afastamentos aos valores obtidos pelo método de referência EEO-ICP-GH.

Código da Amostra	(V_f= 25 mL) Toma / mL	factor de diluição *f*	As(total)	
			SW-CSV	EEO-ICP-GH
S2	10	2,50	7,04	9,4 / 9,3
	20	1,25	7,88	
S18	10	2,50	9,71	10,7
	20	1,25	6,24	
S25	10	2,50	< 2,5	7,3
	20	1,25	3,64	
S28	10	2,50	2,87	< 2
	20	1,25	< 1,25	
G11B	5	5,00	38,47	38,1
	10	2,50	47,45	
G11C	3	8,33	41,30	42,7
	5	5,00	37,35	
G12A	3	8,33	32,18	31,9 / 36,1
	5	5,00	27,64	
G12B	5	5,00	32,62	30,2
	10	2,50	34,75	
AQ3.G5	3	8,33	15,74	19,2 / 18,8 / 17,8
	4	6,25	14,22	
AQ4.G5A	2	12,50	22,21	12,5 / 11,8 / 12,5 / 11,4 / 15,0
	4	6,25	11,34	
	7	3,57	8,88	

4.3 - Aplicação das Metodologias de Determinação de As(III) e As(total) a Vários Tipos de Águas Naturais

Foram aplicadas as metodologias aos três tipos de Águas Naturais (Nascente Lisas, Minerais Sulfúreas e Minerais Gasocarbónicas), provenientes essencialmente da região norte de Portugal. A concentração de As(V) foi calculada como a diferença entre a concentração de As(total) e de As(III). Os resultados obtidos encontram-se representados na Figura III. 14, onde é possível ter uma visão comparativa sobre as concentrações relativas das espécies de arsénio em termos de *tipo* de água e, ao mesmo tempo, visualizar a concentração relativa das espécies numa dada água em particular.

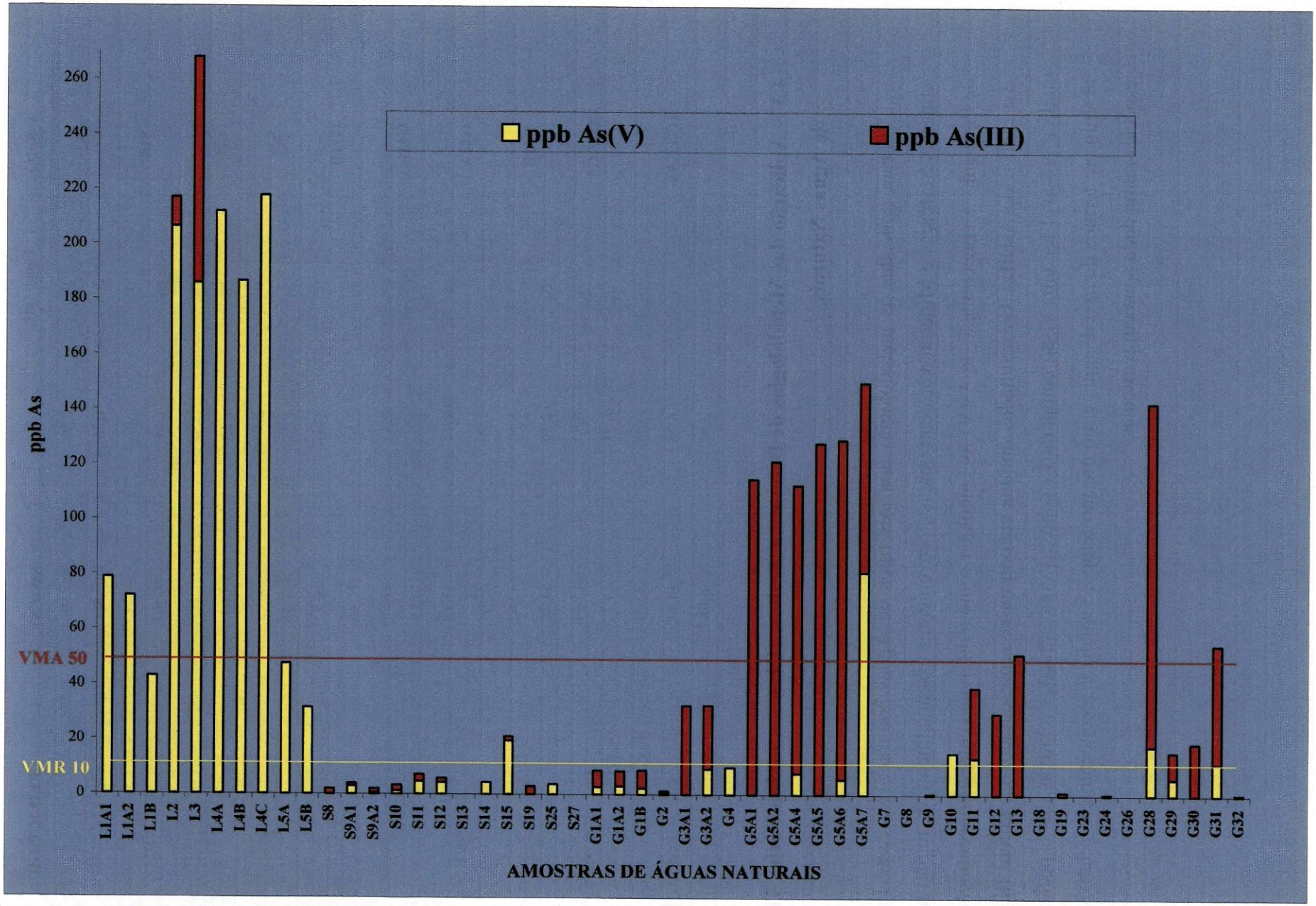


Figura III. 14 - Resultados obtidos para a especiação do arsénio inorgânico em Águas Naturais. **Águas de Nascente Lisas: L1 - L5; Águas Minerais Sulfúreas: S8 - S27; Águas Minerais Gasocarbónicas: G1 - G32.**

Muito embora o conjunto de águas analisadas não permita extrapolar conclusões seguras para todo o universo de águas naturais, há ilações que sobressaem ou podem ser retiradas desta figura, pelo menos para o grupo de águas estudadas:

1) as águas sulfúreas apresentam:
   a) na generalidade, os teores mais baixos em As(total);
   b) quase sistematicamente, ambas as formas de arsénio inorgânico, As(III) e As(V), muito embora a razão entre as suas concentrações seja variável (0 a 12 nesta série);
2) as águas de nascente apresentam:
   a) os teores mais elevados em As(V);
   b) os valores de As(total) superiores aos das águas sulfúreas e da mesma ordem de grandeza dos valores das gasocarbónicas;
   c) quase sistematicamente, só a forma As(V);
3) as águas gasocarbónicas apresentam:
   a) os teores mais elevados em As(III);
   b) quase sistematicamente, ambas as formas de arsénio inorgânico, sendo geralmente o As(III) predominante sobre o As(V)

Na figura é, também, possível verificar que a maioria das águas de nascente e das águas gasocarbónicas aqui estudadas apresentam valores de As(total) que ultrapassam o VMR (10 ppb) e, o que é mais grave, o VMA (50 ppb). Mais grave ainda, para o caso de algumas águas gasocarbónicas, é o facto da forma mais tóxica, As(III), ser ela por si só superior ao VMA. Note-se que estes dois tipos de águas são potenciais fontes de engarrafamento para consumo humano. É de realçar, no entanto, como já foi dito anteriormente, que as águas gasocarbónicas antes de serem engarrafadas são sujeitas a oxigenação para remoção dos iões de ferro, o que leva à remoção de As(III) e As(V), podendo mesmo parte do As(III) ser convertido à forma menos tóxica de As(V) devido ao passo de oxigenação. As águas de nascente, em geral, não são sujeitas a qualquer oxigenação forçada dado não apresentarem uma concentração em Fe(II) tão elevada que obrigue à sua remoção, pelo que a concentração que apresentam na água da nascente, ou furo, será aquela que se irá encontrar na água engarrafada (excepto, o que por vezes acontece industrialmente, se procederem a uma mistura de águas provenientes de furos diferentes, em que uma dessa águas quase não apresente arsénio, podendo mesmo entrar a um fluxo superior àquela que contem arsénio; a mistura

destas águas resulta numa composição em que o arsénio total se encontra diluído, podendo a sua concentração ter diminuído para um nível, agora, inferior ao VMA).

As águas sulfúreas estudadas não apresentam valores superiores ao VMR, à excepção de um caso, mas nenhuma delas atinge o VMA. Esta águas não são, no entanto, destinadas a engarrafamento ou a consumo humano. Quando muito, são bebidas segundo prescrição médica durante os tratamentos termais a que os pacientes se submetem.

Mais uma vez se pode dizer que a predominância de As(V) se encontra associado às águas de circulação mais superficial, as Águas de Nascente, mais expostas a processos de oxigenação, quer porque, em dada altura do seu percurso, entram em contacto com águas de rios ou correntes de água das chuvas, ou porque ressurgem à superfície para, posteriormente, voltarem a infiltrar-se no solo.

A presença quase sistemática de As(III) está associada às águas de proveniência mais profunda, as Gasocarbónicas e as Sulfúreas. O facto das Águas Gasocarbónicas apresentarem os teores mais elevados em As(III) deve estar relacionado com a própria composição química deste tipo de água – são águas que são naturalmente tamponadas devido à presença do sistema $CO_{2\,(g)}$ / $HCO_3^-{}_{(aq)}$.

4.4 - Correlação do Arsénio com os Restantes Componentes Químicos das Águas

Para completar este estudo da especiação do arsénio em águas naturais é importante tentar verificar se existe algum tipo de correlação entre estas espécies e outros elementos químicos presentes nas águas. Para isso utilizou-se o método do *coeficiente de correlação* [89], e utilizou-se o teste estatístico ***t* – teste** [89] para verificar se o valor do coeficiente de correlação era realmente significativo. Os cálculos estão representados no **ANEXO 8**, onde é possível verificar que não existe qualquer correlação entre os valores de As(III), As(V) ou As(total) e a grande maioria dos restantes componentes químicos maioritários. As correlações significativas obtidas encontram-se resumidas na Tabela III. 7.

Tabela III. 7 – Correlações significativas (*t*-teste) obtidas pelo *método do coeficiente de correlação* entre o As(III), As(V), As(total) e os restantes componentes químicos maioritários das águas naturais.

Correlação r	As(III)	As(V)	As(total)	CO_2 livre	Fe	Sr	K
As(III)	1	não	0,710	0,811	-0,529	-0,433	0,486
As(V)	não	1	0,749	**não**	não	não	não
As(total)	0,710	0,749	1	0,778	-0,566	-0,495	não

A correlação positiva entre o As(III) e o As(total) e o As(V) e o As(total) são expectáveis dado que o As(total) corresponde à soma das duas espécies. Interessante é a correlação positiva verificada entre o As(III) (e, consequentemente, entre o As(total)) e o CO_2 livre, mas que não se verifica entre o As(V) e o CO_2 livre, o que significa que esta espécie gasosa deve ser responsável pelo condicionamento do meio aquoso em termos de pH e potencial de oxidação-redução, permitindo que as espécies de arsénio As(III)/As(V) se mantenham em equilíbrio. Esta correlação já tinha sido indiciada no ponto **4.3** anterior, onde se tinha verificado que as Águas Gasocarbónicas, águas com teores de CO_2 superiores a 250 mg/L, apresentavam os teores mais elevados de As(III). Pelo contrário, as Águas de Nascente, em que a presença de CO_2 é mínima ou mesmo inexistente, apresentavam essencialmente As(V).

A correlação negativa do As(III), assim como do As(total), com o Fe(II) pode indicar que estas duas espécies não coexistem em equilíbrio em solução. Mais uma vez, o As(V) não apresenta correlação significativa com o Fe(II), o que significa que a presença de Fe(II) não impede nem favorece a presença do As(V) em solução.

No presente trabalho não se verificou existir uma boa correlação da concentração de arsénio com o HCO_3^-, muito embora Nikson *et al* [98], num estudo efectuado em águas subterrâneas do Bangladesh, em que um dos objectivos era o estudo do mecanismo de libertação do arsénio do substrato rochoso para a água, tenha verificado que a concentração de arsénio correlacionava pobremente com o Fe dissolvido mas correlacionava melhor com a concentração do HCO_3^-. Os autores atrubuíram estas correlações ao mecanismo proposto de libertação do arsénio para a água via redução de oxiidróxidos de ferro arseníferos, sob condições anóxicas desenvolvidas durante a fase de afundamento dos sedimentos. O processo seria efectuado por oxidação microbiana do C orgânico (que pode atingir os 6% nos sedimentos do aquífero), considerando este mecanismo mais provável do que o da oxidação da pirite: $4\ FeOOH + CH_2O + 7H_2O \rightarrow 4\ Fe^{2+} + 8HCO_3^- + 6\ H_2O$. A produção de anião hidrogenocarbonato no processo estaria na base da correlação observada entre HCO_3^- - As. O facto de não ser observada correlação entre Fe(II)-As deve-se, provavelmente e segundo os autores, ao comportamento não conservativo desta espécie nas águas, porque precipita sob a forma de $FeCO_3$ (siderite).

4.5 - Correlação do Arsénio com os Acidentes Tectónicos de Portugal

A circulação profunda da água, aliada às temperaturas e pressões elevadas a que estão sujeitas, assim como à longa duração de tempo de contacto entre água e rocha, vai permitir que se concentrem oligoelementos, podendo estes fenómenos estar na origem das concentrações anormais de As, Sb, Sr, Li, B, I, Cl, CO_2, etc, elementos estes frequentes nas águas termais. Nos sistemas hidrotermais aquosos as águas com maior temperatura são as mais ricas em silíca e iões Cl, Ba, K e As, em relação às outras de menor temperatura. [99] Na verdade, nas águas estudadas, os valores obtidos para arsénio total em águas minerais situadas ao longo da Falha Régua Verin estão em concordância com a afirmação anterior. As águas colhidas na região norte da falha (água **G5**), águas de temperatura elevada, foram as que apresentaram uma concentração mais elevada de arsénio; descendo ao longo da falha em direcção ao sul, encontram-se águas de temperatura mais baixa (≈20°C, águas **G1**, **G3, G10-G13**) e os teores em As(total) são cerca de duas a dez vezes inferiores aos encontrados nas águas da região norte da fallha.

De acordo com um breve estudo efectuado pela Hidrogeóloga Dr.ª Paula Pereira, do IGM, as águas deste estudo que apresentaram teores mais elevados em As(total) são as que, para além de estarem associadas ao acidente tectónico de Régua-Verín, apresentam na sua bacia hidrográfica mineralizações de Sn, W e Au, normalmente associadas a sulfuretos (pirite, calcopirite, *arsenopirite*, etc), como é o caso das águas **L1-L3**, **G1**, **G3**, **G5**, **G10-G11**. O teor anómalo de arsénio pode, assim, ser também proveniente da lixiviação destes minerais, como o parece comprovar as águas **L1**, **L2** e **L3**, cujos teores em As(total) são elevados, mas não estando estas águas associadas a nenhuma das falhas principais (Régua-Verín ou Vilariça).

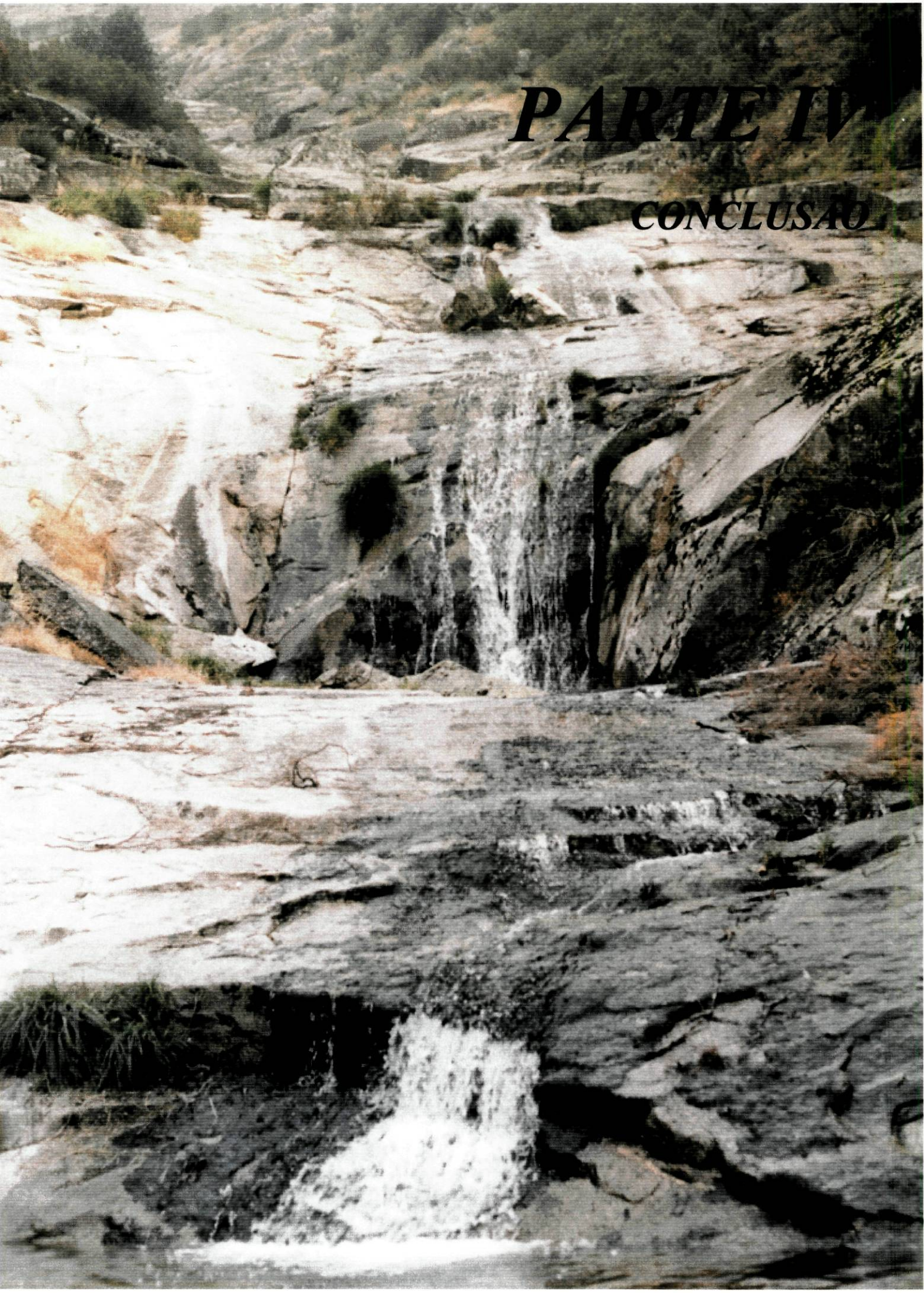
Interessante será notar que para as águas em que a lixiviação dos minerais poderá ser a componente mais importante na mobilização do arsénio da rocha para a água (caso de **L1-L3**), a espécie As(V) é predominante relativamente a As(III). Para as águas associadas às falhas principais, verifica-se que o As(III) é predominante sobre o As(V), o que, como já se disse várias vezes, poderá estar associado ao facto do arsénio ter na sua origem uma forte componente mantélica, portanto, de origem bastante profunda.

Saliente-se que a zona norte de Portugal é uma zona intensamente fracturada e activa em termos tectónicos, proporcionando "condições mecânicas propícias à circulação de soluções hidrotermais perdominantemente aquosas, de baixa salinidade e temperatura [100]". Este regime de circulação, relativamente próximo da superfície (< 2,5 Km), envolve fluidos aquo-carbónicos enriquecidos em metano que, após perda acentuada de voláteis (CO_2 e CH_4),

passam a ter uma evolução na sua composição química condicionada pela interacção fluido/ rocha e pela deposição progressiva de sulfuretos, carbonatos ferríferos e filossilicatos (sericite e clorite). Novos fluxos de fluidos são introduzidos, por acção sísmica, aos fluidos anteriores, dando-se uma segunda fase de mineralização, em ambiente mais oxigenado, sob condições de pressão (<1 kbar) e temperatura (<250°C) mais baixas, com deposição de pirite, *arsenopirite* aurífera e siderite [100]. Resulta daqui que, a grande circulação de fluidos hidrotermais pode muito bem ser a causa principal das características das águas minerais do tipo gasocarbónicas, nomeadamente no que diz respeito à presença de arsénio.

Concluindo e resumindo, a origem do arsénio pode ter uma componente de fluidos hidrotermais de origem mantélica assim como pode resultar da solubilização de minérios pelos quais a água atravessa ou, como provavelmente será o caso para as águas associadas a acidentes tectónicos que atinjam altas profundidades, uma origem mista.

Estudos mais profundos, abrangendo áreas multidisciplinares terão de ser efectuados para que a complexa origem do arsénio possa ser elucidada.



PARTE IV

CONCLUSAO

Fotografia – Ribeiro em Mondim de Bastos

Foto de M. Adelaide A. Ferreira

1 - CONSIDERAÇÕES FINAIS

Um dos objectivos deste trabalho foi a especiação do arsénio em Águas Naturais, como resposta ao interesse demonstrado por parte de clientes do Laboratório do IGM em conhecer a forma em que o arsénio estava presente nas suas águas. Outro dos objectivos prende-se com o facto de tudo indicar, com base em estudos que estão a ser efectuados nos E.U.A. [25], que o VMA (Valor Máximo Admissível), actualmente de 50 ppb, deverá sofrer uma diminuição drástica para valores da ordem dos 3 a 20 ppb. A diminuição deste limite obriga a que existam métodos analíticos capazes de determinar com fiabilidade valores inferiores ao VMA estipulado. Nos métodos desenvolvidos neste trabalho foi possível obter valores de *LD* e *LQ* para As(III) da ordem dos, respectivamente, 0,2 ppb e 0,7 ppb, e para As(total) inorgânico da ordem dos, respectivamente, 0,5 ppb e 2 ppb. Face aos valores actuais do VMA, os *LD* e *LQ* obtidos são francamente suficientes e adequados em termos normativos para a determinação de As(III) e As(total) em Águas Naturais, mesmo para o VMR (Valor Máximo Recomendado) pela Organização Mundial de Saúde de 10 ppb.

A principal inovação deste trabalho é introduzida na determinação do As(total), uma vez que a determinação de As(III) é muito idêntica a algumas das metodologias já descritas na literatura. A novidade relativamente à quantificação de As(total) prende-se com o facto de se ter utilizado um agente redutor, o anião tiossulfato, até aqui nunca utilizado em voltametria para redução do As(V) a As(III), com a grande vantagem de não ser necessário remover o excesso de redutor em solução dado não interferir na análise voltamétrica do As(III). Este processo de redução é rápido e quantitativo, não requerendo qualquer passo de aquecimento, contrariamente ao processo de redução mais referenciado na literatura em que é utilizado o anião sulfito como redutor.

Nas metodologias desenvolvidas é de salientar a simplicidade de execução uma vez que as amostras a analisar não necessitam de qualquer pré-tratamento, à excepção da sua conservação no momento da recolha em 0,1 mol/L de HCl. Esta conservação é indispensável nas Águas Gasocarbónicas devido aos seus teores em iões ferro. Também para este tipo de água se verificou ser necessário desarejá-las previamente durante cerca de 20 min de modo a remover o CO_2 livre, dado que as bolhas gasosas levavam, por vezes, ao deslocamento da gota de Hg do capilar e à formação de uma camada gasosa em torno da gota que impedia a obtenção de intensidade de corrente.

A aplicação das metodologias a vários tipos de Águas Naturais, nomeadamente a Águas de Nascente, Águas Minerais Gasocarbónicas e Águas Minerais Sulfúreas não demonstrou

existirem fortes interferências de matriz, como já tinha sido indiciado pelos ensaios sobre interferentes anteriormente efectuados. No entanto, verificou-se a existência de efeitos de matriz num reduzido número das amostras ensaiadas, evidenciada pelos ensaios de duplicados e pela aplicação do método cruzado de EEO-ICP-GH (primeiro método a ser desenvolvido no âmbito deste trabalho), que foi facilmente ultrapassada por utilização de uma toma adequada de amostra. Este facto alerta para que, em amostras desconhecidas, seja importante recorrer a *ensaios de duplicado de tomas diferentes*, assim como a ensaios de recuperação, de modo a despistar possíveis efeitos de matriz. A presença de Sn(IV), Se(IV) e Sb(III), em concentrações superiores a 4 ppb, podem interferir na análise do arsénio, como se pode verificar nos ensaios efectuados sobre as amostras "sintéticas" AQUACHECK. Acresce, ainda, que a aplicação do método de *Regressão Linear* na comparação dos métodos analíticos EEO-ICP-GH e *SW-CSV* para a determinação do As(total) não evidenciou existirem erros sistemáticos na metodologia.

Os estudos de correlação efectuados entre as espécies de arsénio e os restantes componentes químicos das águas não revelaram existir qualquer tipo de correlação para a maioria dos elementos. Uma das poucas correlações significativas verificou-se entre o As(III) e o As(total) e o As(V) e o As(total), como seria de esperar dado o As(III) e As(V) serem componentes não independentes do As(total). A outra, mais interessante, foi entre o As(III) e o CO_2 livre e o As(total) e o CO_2 livre, não se verificando este tipo de correlação para o As(V). Efectivamente, as Águas Gasocarbónicas, portanto aquelas cujos valores de CO_2 livre são superiores a 250 mg/L, foram as que apresentaram os teores mais elevados em As(III).

Relativamente à população das águas naturais estudadas neste trabalho, verificou-se que as Águas Minerais Sulfúreas foram as que apresentaram os teores mais baixos em As(total), muito embora a presença de As(III) e As(V), em razões variáveis, seja quase sistemática. As Águas de Nascente foram as que apresentaram os valores mais elevados em As(V), sendo quase sistemática a ausência de As(III) e atingindo valores de As(total) idênticos aos das águas gasocarbónicas. As Águas Minerais Gasocarbónicas foram as que apresentaram teores mais elevados em As(III), embora seja quase sistemática a presença de As(III) e As(V), em razões variáveis mas com nítida predominância do As(III) sobre o As(V). Este facto deve estar relacionado com a própria composição química deste tipo de água – são águas naturalmente tamponadas devido à presença do sistema $CO_{2\,(g)}$ / $HCO_3^-{}_{(aq)}$.

Muitas das águas gasocarbónicas e algumas de nascente aqui estudadas, águas potenciais para futuro engarrafamento para consumo humano, apresentaram valores de

As(total) que ultrapassa o VMR (10 ppb) e, mesmo, o VMA (50 ppb). Mais preocupante para o caso de algumas águas gasocarbónicas é o facto da forma mais tóxica, As(III), ser ela por si só superior ao VMA. É de realçar, mais uma vez, que as águas gasocarbónicas antes de serem engarrafadas são sujeitas a oxigenação para remoção dos iões de ferro, o que leva à remoção de As(III) e As(V), podendo mesmo parte do As(III) ser convertido à forma menos tóxica de As(V). Este processo pode ser suficiente para que os valores de arsénio na água engarrafada se situem abaixo do VMA ou VMR.

A predominância de As(V) verificou-se estar associada às águas de circulação mais superficial, as Águas de Nascente, enquanto a presença sistemática de As(III) e As(V) está associada às águas de proveniência mais profunda, as Gasocarbónicas e as Sulfúreas, com predominância do As(III) nas Gasocarbónicas.

É nítida a escassez de resultados sobre a especiação iónica do arsénio nas Águas Naturais, Portuguesas ou Internacionais, pelo que é necessário e importante iniciar um estudo analítico sistemático deste tipo sobre as águas naturais provenientes das nascentes e furos, assim como nas que se encontram engarrafadas, dado o impacto pernicioso que o arsénio pode ter sobre a Saúde Pública.

Seria igualmente interessante e importante o desenvolvimento, pelos Serviços Regionais de Saúde em colaboração com o IGM, de estudos epidemiológicos sobre o arsénio ingerido através das águas naturais e a ocorrência de doenças, nomeadamente do foro oncológico, principalmente na região norte de Portugal. Este tipo de estudos são escassos, mesmo a nível internacional, mas são de primordial importância para uma avaliação séria dos riscos sobre a saúde humana causados pela ingestão de arsénio.

Do breve estudo efectuado sobre a correlação entre a geologia e tectónica das zonas de localização das emergências de águas minerais com as respectivas concentrações de arsénio, observou-se que os teores mais elevados em As(total) são os das águas associadas ao acidente tectónico de Régua-Verín e das que apresentam na sua bacia hidrográfica mineralizações de Sn, W e Au, normalmente associadas a sulfuretos (pirite, calcopirite, *arsenopirite*, etc). Para as águas em que a lixiviação dos minerais poderá ser a componente mais importante na mobilização do arsénio da rocha para a água, a espécie As(V) é predominante relativamente a As(III); para as águas associadas às falhas principais, portanto em que se especula que a componente mantélica será a mais importante na origem do arsénio, verifica-se que o As(III) é predominante sobre o As(V); para as águas associadas a acidentes tectónicos que atinjam altas profundidades, a origem do arsénio será, provavelmente, mista.

Para concluir pode-se dizer que a Voltametria de Redissolução Catódica com Impulsos de Onda Quadrada na determinação de arsénio em Águas Naturais demonstrou ser um método capaz de atingir baixos *LQ* a muito baixo custo, quer em termos de custo de aquisição de equipamento quer em termos de custos de utilização e manutenção, com a grande vantagem de ser possível proceder directamente à especiação iónica sobre a amostra sem recorrer a processos prévios de concentração, o que torna o método simples e expedito.

2 - PERSPECTIVAS PARA TRABALHO FUTURO

No momento em que se dá este trabalho por concluído, pode-se dizer que muito ficou por fazer.

Estudos sazonais sobre as concentrações de arsénio em águas naturais não chegaram a ser realizados, embora fosse um item a ser atingido. É algo, no entanto, que se poderá efectuar facilmente num futuro breve.

Um outro objectivo era a especiação de outros iões metálicos vestigiários, como o selénio. O tempo, ou a falta dele, não permitiu que se avançasse nesse caminho mas, com este trabalho, foram abertas portas para que no futuro trabalhos nesta área da especiação possam ser desenvolvidos. Por exemplo, saliente-se que anteriormente à realização deste trabalho não existia no Laboratório do IGM qualquer equipamento de Voltametria, sendo a Análise Electroquímica restingida à Potenciometria (eléctrodo de carbono vítreo para a determinação de Au(III) na ordem dos ppb em materiais geológicos e eléctrodos específicos de fluoreto).

Um trabalho futuro interessante será o aprofundamento do estudo do método de Extracção Líquido-Sólido (ELS), com base na formação de um complexo de As(III) com o quelante APDC, composto que é retido numa coluna C-8, ou C-18, e depois extraído com uma solução de metanol em 1% de HNO_3. Este método de extracção conduz, por si só, à especiação do arsénio, uma vez que o APDC forma complexos só com o As(III), mantendo-se o As(V) em solução. Mais uma vez se terá de recorrer a agentes redutores para reduzir o As(V) a As(III) e proceder a uma nova complexação com APDC. Algum estudo sobre este campo foi efectuado neste trabalho, como se pode ver no ponto **2.2**, mas há aspectos que ficaram por abordar, como por exemplo: um estudo mais aprofundado do passo de aquecimento/ evaporação para um melhor controlo da reprodutibilidade dos resultados; mais estudos sobre a possibilidade de análise voltamétrica das soluções resultantes directamente do extracto, sem que este seja sujeito ao passo de aquecimento/ evaporação (optimização do volume e concentração da solução complexante de APDC, assim como do volume de solução

extractora MeOH-1%HNO_3); o estudo do melhor pH do meio electrolítico; o estudo do processo de redução do As(V) não retido; o estudo dos interferentes; etc. Em termos de interferências é de prever problemas quando o método for aplicado a amostras reais de águas naturais, uma vez que o APDC não é específico para As(III). Este quelante é utilizado como complexante e coprecipitante de inúmeros iões metálicos como Ag, As(III), Au, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Ge, Hg, In, Ir, Mo, Ni, Os, Pb, Pd, Pt, Rh, Ru, Sb(III), Sn, Tl, V e Zn ([37], [96]), o que significa que o processo de concentração do As(III) leva também à concentração de outros iões que, embora não tenham sido interferentes no método normal de determinação de As(III), poderão agora atingir concentrações que os tornem fortes interferentes. Isto pode levar a outros tipos de estudo como, por exemplo, a utilização de outros agentes quelantes capazes de mascarar os interferentes sem interferir no pico de As(III).

Outro estudo interessante, designadamente dos pontos de vista geológico e hidrogeológico, tem em vista correlacionar as concentrações das espécies de arsénio (assim como de outros elementos) com a geologia do terreno, nomeadamente, com as litologias e mineralizações com que a água está em contacto no aquífero e durante o seu percurso, com a profundidade dos aquíferos, com a distância a certos acidentes tectónicos, dos quais as falhas geológicas são talvez os mais importantes, e com a orientação dessas falhas. É evidente que este tipo de estudo é complexo, necessitando de dados que por vezes não existem, ou cuja obtenção requer um investimento muito elevado, dado ser necessário recorrer a saídas de campo frequentes e a sondagens – processo que envolve o maior custo, tornando por vezes inviável a sua recolha. Neste trabalho tentou-se efectuar, com os dados disponíveis, algumas correlações deste tipo, recorrendo à ajuda de alguns Hidrogeólogos do IGM, mas muito mais poderá ser efectuado no futuro se for possível intensificar este tipo de colaboração. De acordo com a opinião dos Hidrogeólogos do IGM, Dr.ª Paula Pereira e Dr.ª Yolanda Pedrosa, "o problema da origem do arsénio nas águas minerais só poderá ser resolvido com um modelo conceptual da circulação das águas termais e do funcionamento dos sistemas aquíferos, tendo por base um estudo multidisciplinar que contemple estudos de tectónica, geomorfologia e hidrogeologia.".

2.1 - Breves Estudos Sobre Voltametria de Adsorção

A Voltametria de Adsorção é uma técnica que tem vindo a ser cada vez mais utilizada dado permitir alargar a área de análise de ultravestígios a espécies não electroactivas. O passo de pré-concentração, ou acumulação, baseia-se na adsorção de uma espécie à superfície do eléctrodo, sendo o processo de remoção idêntico ao utilizado na voltametria de redissolução anódica ou catódica [85, 101]. A espécie adsorvida pode ser o objecto de estudo ou, pelo contrário, pode ser o meio de acumular outra espécie que a ela esteja adsorvida ou complexada e que se pretende analisar. É uma técnica que pode, também, levar a valores de *LD* bastante baixos, pelo que se procurou na literatura compostos orgânicos utilizados como complexantes, extractores e, por vezes, precipitantes de iões metálicos, nomeadamente de arsénio: APCDT [30], NaFDDC [31], APDC [37], APDC e extracção por MIBK [102]; alguns destes compostos podem ser utilizados também sob a forma de resinas de permuta iónica (resina C8 impregnado com APDC [28], resina Dowex 200 mesh sob a forma de acetato [34], complexante NaHEDC e resina XAD-4 [103]); outros apresentam alguma capacidade para adsorver à superfície da gota de Hg, podendo ser utilizados directamente na solução de análise voltamétrica (DMTD [41], manitol em meio perclorato [42], APDC [43], manitol em meio ácido sulfúrico [50]). Nos artigos aqui referenciados verifica-se que o APDC é o composto mais usado e mais versátil, pelo que se decidiu estudar um pouco este composto assim como o DMTD (ou Bismutiol I) dado ambos apresentarem nas suas estruturas átomos de S capazes de actuarem como ligandos para iões metálicos (Figura IV. 1) – não sendo de esquecer a afinidade do arsénio para com os átomos de S.

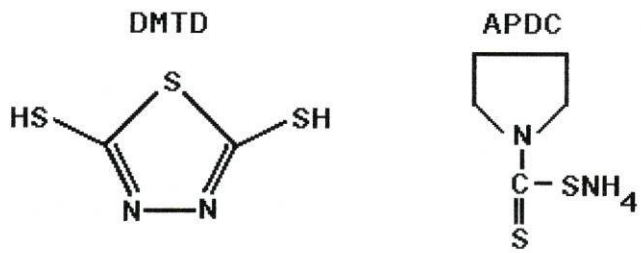


Figura IV. 1 – Representação das estruturas químicas dos compostos DMTD e APDC.

2.1.1 - Voltametria de adsorção com adição directa do DMTD à solução em análise

O artigo que serviu de base a este estudo é o de L. Chiang, B. James e R. Magee [41], em que o método utilizado é a *DP-CSV* e o LD de cerca de 0,1 ppb para As(III) (não é

especificado como foi calculado o LD), utilizando uma concentração de 0,1 mmol/L de DMTD, em meio de pH entre 6,5 e 7,2, para um E_{ac} de –0,3V e t_{ac} de 1min.

2.1.1.1 - Estudo do E_{ac}, t_{ac}

Neste trabalho o método utilizado é a *SW-CSV*, tendo-se efectuado um breve estudo sobre o potencial de acumulação (Figura IV.2), para um tempo de acumulação, t_{ac}, de 60s, e depois sobre o t_{ac} (Figura IV. 3) para um E_d de –0,20 V, mantendo-se os restantes parâmetros instrumentais idênticos aos definidos na **Parte II, Tabela II. 19**.

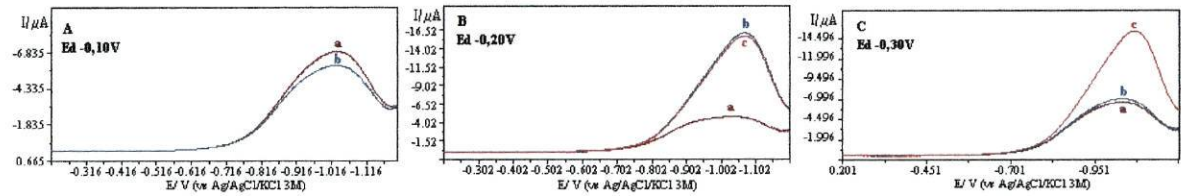


Figura IV. 2 - Estudo do potencial de acumulação, E_{ac}, em meio HCl 1 mol/L, sobre uma solução, de (**a**) 0,8 µmol/L de DMTD, (**b**) 4 ppb de As(III) em 0,8 µmol/L de DMTD e (**c**) 12 ppb de As(III) em 0,8 µmol/L de DMTD. Potenciais de acumulação estudados: (**A**) –0,10 V, (**B**) –0,20 V, (**C**) –0,30 V (t_{desar} 5min, t_{eq} 8s, t_{ac} 60s, *f* 300Hz, E_s 2mV, *A* 40mV, varrimento de E de +0,20 a –1,3 V).

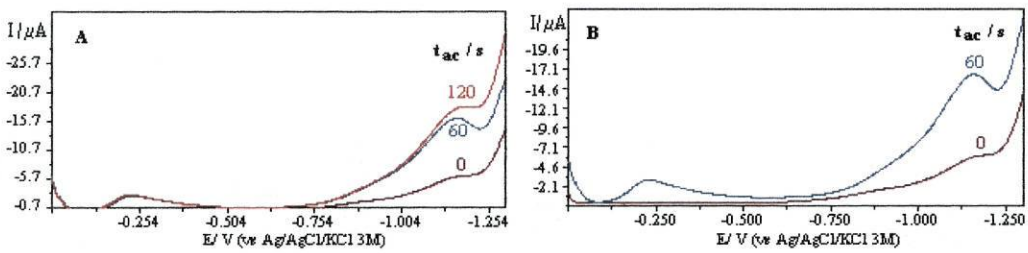


Figura IV. 3 - Estudo do tempo de acumulação, t_{ac}, em meio HCl 1 mol/L, sobre uma solução: (**A**) 8 µmol/L de DMTD; (**B**) 4 ppb de As(III) em 8 µmol/L de DMTD (t_{desar} 5min, t_{eq} 8s, E_{ac} –0,20V, *f* 300Hz, E_s 2mV, *A* 40mV).

Como se pode observar os picos que surgem são relativos ao DMTD, aumentanto de intensidade quando se aumenta o t_{ac} de 0s para 60s, mas de 60 para 120s já não se verifica um aumento na intensidade do pico. A adição de 4 ppb de As(III) também não levou ao surgimento de nenhum novo pico (nem na zona esperada entre –0,2 a -0,9 V), nem a um aumento significativo na intensidade do pico de DMTD que surge a cerca de –1,1V.

2.1.1.2 - Estudo do efeito do aumento da concentração de DMTD e de As(III) em solução

Foram efectuados dois voltamogramas com concentrações de DMTD diferentes, uma de 0,8 e outra de 4,8 µmol/L, na presença de 12 ppb de As(III), verificando-se um aumento na intensidade do pico que surge ao E de cerca de –1,1V (Figura IV. 4 **A**). O aumento da

concentração de As(III) sobre uma solução de 8 µmol/L de DMTD (Figura IV. 4 **B**) demonstrou que este método não tem sensibilidade para a detecção de As(III), uma vez que os picos de DMTD não sofrem alteração na intensidade nem surge nenhum pico adicional por adição e aumento da concentração de As(III) em solução.

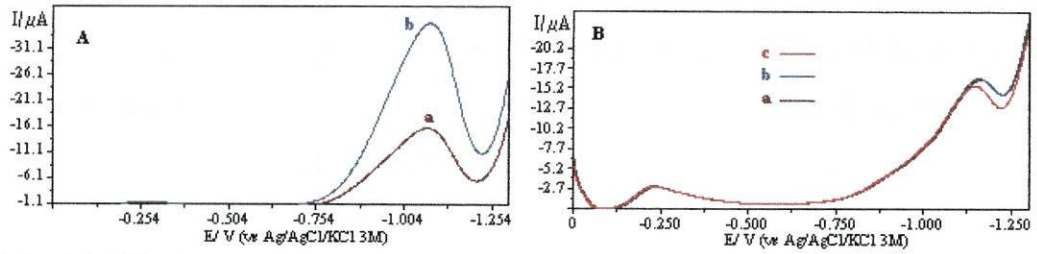


Figura IV. 4 – (**A**) Efeito do aumento da concentração de DMTD sobre uma solução de 12 ppb de As(III) em meio HCl 1 mol/L. Concentração de DMTD em µmol/L: (**a**) 0,8 e (**b**) 4,8. (**B**) Efeito do aumento da concentração de As(III) sobre uma solução a 8 µmol/L de DMTD. Concentrações de As(III) em ppb: (**a**) 0; (**b**) 4; (**c**) 12 (t_{desar} 5min, t_{eq} 8s, t_{ac} 60s, E_{ac} –0,20V, *f* 300Hz, E_s 2mV, *A* 40mV).

2.1.1.3 - Efeito do pH

Para terminar, efectuou-se um estudo sobre o pH de uma solução de 0,12 mmol/L de DMTD na ausência e na presença de 20 ppb de As(III). Os resultados estão representados na Figura IV.5.

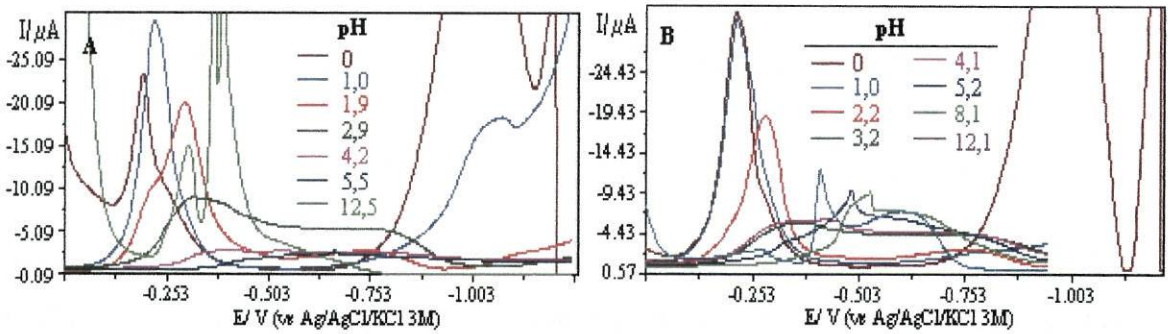


Figura IV. 5 – Efeito do pH (meio HCl) sobre uma solução 0,12 mmol/L de DMTD: (**A**) na ausência de As(III); (**B**) com 20 ppb de As(III) (t_{desar} 5min, t_{eq} 8s, t_{ac} 60s, E_{ac} –0,20V, *f* 300Hz, E_s 2mV, *A* 40mV).

Como se pode observar, o efeito do pH não melhora a qualidade dos voltamogramas, mesmo na presença de As(III).

Concluindo, com base nos ensaios efectuados, o DMTD não parece ser um composto muito adequado para a determinação de As(III) por voltametria de adsorção com impulsos de onda quadrada, decidindo-se não explorar mais este composto.

2.1.2 - Voltametria de adsorção com adição directa do APDC à solução em análise

O artigo que serviu de base a este estudo é o de J. Zima e C. M. G. van den Berg [43], em que o método utilizado é a *DP-CSV* e o LD de cerca de 0,2 ppb para As(III) (determinado como 3 vezes o DP associado à média de 5 medições da solução padrão de calibração de concentração mais baixa de 0,75 ppb), utilizando uma concentração de 0,5 µmol/L de APDC, em meio HCl 0,1 mol/L, para um E_{ac} de –0,3V e iniciando o E de varrimento a 0V.

2.1.2.1 - Estudo do E_{ac}, t_{ac} e E_i de varrimento

Neste trabalho o método utilizado é a *SW-CSV*, tendo-se efectuado um breve estudo sobre o potencial de acumulação (Figura IV. 6), para um tempo de acumulação, t_{ac}, de 33s, e depois sobre o t_{ac} (Figura IV. 7), para um E_d de –0,20 V, mantendo-se os restantes parâmetros instrumentais idênticos aos definidos na **Parte II, Tabela II. 19**.

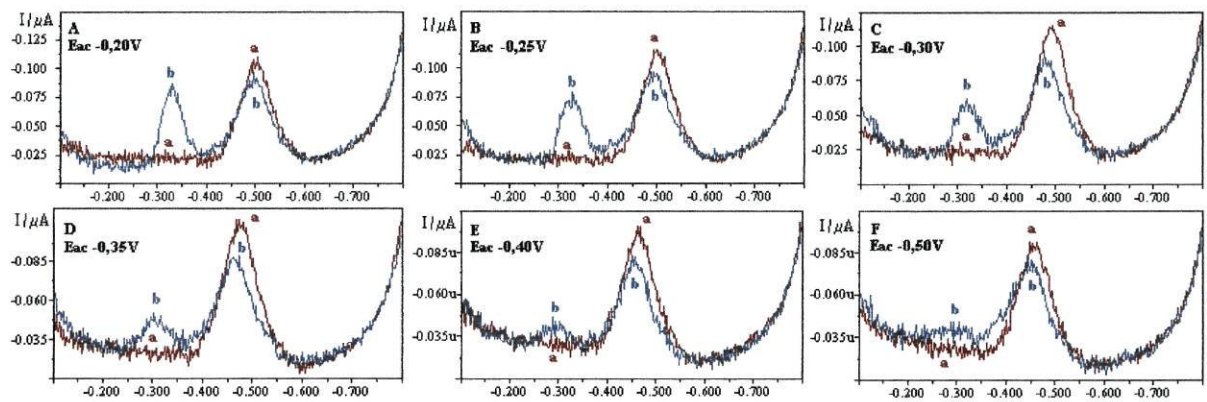


Figura IV. 6 – Estudo do potencial de acumulação, E_{ac}, em meio HCl 1 mol/L, sobre uma solução, de (**a**) 0,5 µmol/L de APDC e (**b**) 4 ppb de As(III) em 0,5 µmol/L de APDC. Potenciais de acumulação estudados: (**A**) –0,20 V, (**B**) –0,25 V, (**C**) –0,30 V, (**D**) –0,35 V, (**E**) –0,40 V e (**F**) –0,50 V (t_{desar} 5min, t_{eq} 8s, t_{ac} 33s, *f* 300Hz, E_s 2mV, *A* 40mV, varrimento de E de –0,10 a –0,80 V).

Como se observa, a solução de APDC 0,5 µmol/L apresenta um pico na zona dos –0,51 V, que se vai deslocando para E menos negativos à medida que o E_{ac} aplicado se torna mais negativo. A adição de As(III) à solução faz surgir um segundo novo pico, situado à esquerda do primeiro, a um E de cerca de –0,34 V, que vai diminuindo de intensidade e de resolução à medida que o E_{ac} se torna mais negativo, acabando por desaparecer quase completamente ao E_{ac} de –0,50 V. Este pico, que só surge após a adição de As(III), apresenta melhor resolução e intensidade para o E_{ac} de –0,20 V, pelo que foi o E_{ac} adoptado nos ensaios subsequentes.

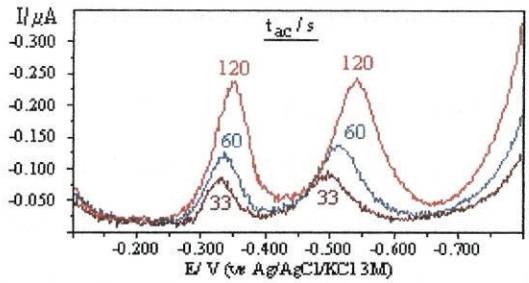


Figura IV. 7 – Estudo do tempo de acumulação, t_{ac}, sobre uma solução 4 ppb de As(III) com 0,5 μmmol/L de APDC, em meio HCl 1 mol/L (t_{desar} 5min, t_{eq} 8s, E_{ac} –0,20 V, *f* 300Hz, E_s 2mV, *A* 40mV, varrimento de E de –0,10 a –0,80 V).

Na Figura IV. 7 observa-se que um aumento no tempo de acumulação leva a um aumento na intensidade de ambos os picos, sendo de notar valores idênticos de intensidade para ambos os picos, embora o pico situado a E mais negativo seja mais largo.

Verificou-se também que, dependendo do potencial inicial de varrimento aplicado, poderia não surgir um dos picos (ver Figura IV. 8). Para um E_i de –0,10V (voltamograma **a**), surgem os dois picos, com I_p semelhantes; para E_i de 0V (voltamograma **b**), o pico a potencial menos negativo desaparece quase por completo, havendo um ligeiro decréscimo na intensidade do pico que surge ao E mais negativo; para E_i de +0,10V (voltamograma **c**), ocorre o inverso do caso anterior: o pico a potencial menos negativo mantem-se e aumenta um pouco de intensidade, e o pico que surge ao E mais negativo quase que desaparece; para E_i de +0,20V (voltamograma **d**) a situação mantem-se idêntica à anterior, ou seja, à de E_i +0,10V.

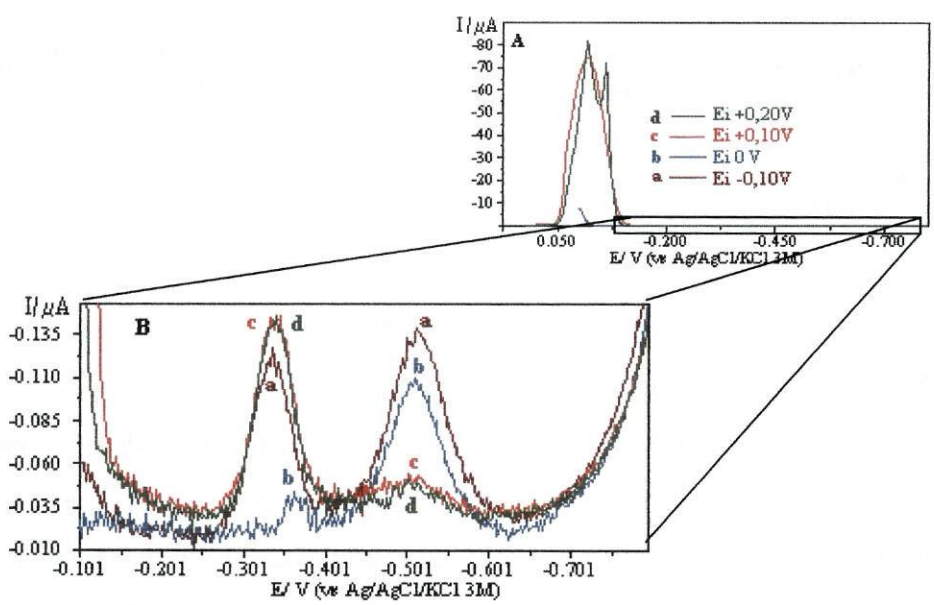


Figura IV. 8 – Voltamogramas para uma solução 4 ppb em As(III), em 0,5 μmol/L de APDC, meio HCl 1mol/L, com potenciais iniciais de varrimento, E_i, diferentes: **a**) –0,10V; **b**) 0V; **c**) +0,10V; **d**) +0,20V (t_{desar} 5min, t_{eq} 8s, t_{ac} 60s, E_{ac} –0,20 V, *f* 300Hz, E_s 2mV, *A* 40mV). **A**) Voltamogramas na gama total do potencial de varrimento (+0,20 a –0,80V); **B**) pormenor de **A** referente somente à zona de potencial de interesse (-0,15 a –0,80 V).

Resumindo, estes resultados pareciam promissores: a adição de As(III) a uma solução de APDC, em meio HCl 1 mol/L, dava origem a um segundo e *novo* pico na zona de E de –0,34V que, à partida poderia ser devido ao As(III); por outro lado, a selecção do potencial inicial de varrimento poderia eliminar um dos picos, nomeadamente o pico que surge ao potencial mais negativo por aplicação de um E_i de +0,10 ou +0,20 V, que, em princípio, é devido somente ao APDC dado surgir para a solução de APDC sem a presença de As(III). Restava, agora, verificar se o pico que surge a E menos negativo é, efectivamente, um pico em que o As(III) está envolvido e, o que é essencial, se é suficientemente sensível a variações na concentração de As(III) para que possa ser utilizado como pico analítico.

2.1.2.2 - Estudo do efeito do aumento da concentração de APDC e de As(III) em solução

Iniciou-se o estudo sobre soluções só de APDC, de concentrações variáveis, em meio HCl 1 mol/L, (com E_d de –0,20 V e t_{ac} de 60s), passando-se depois ao estudo das soluções de APDC na presença de As(III). Fizeram-se dois varrimentos de potencial em que um se iniciou a +0,10 V e o outro a –0,10V. Os resultados obtidos estão representados, respectivamente, nas Figura IV. 9 e Figura IV. 10.

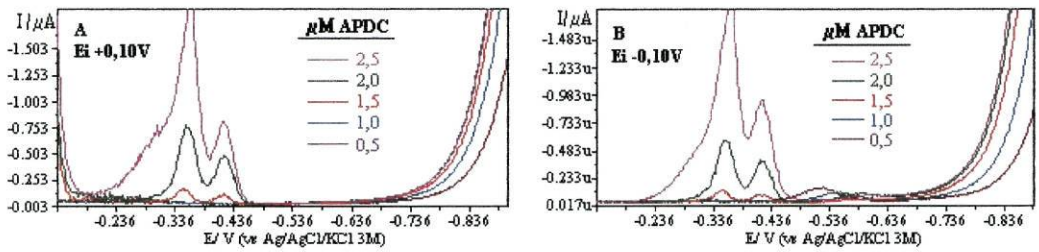


Figura IV. 9 – Voltamogramas de soluções de APDC (sem As(III)) a várias concentrações, em meio HCl 1 mol/L, obtidos com um potencial inicial de varrimento de (**A**) +0,10V e de (**B**) –0,10V.

Na Figura IV. 9 pode observar-se que, mais uma vez, para o E_i de varrimento de –0,10V (parte **B** da figura), o APDC apresenta um pico na zona de E de cerca de –0,50V, o mesmo não acontecendo para o E_i de +0,10V (parte **A** da figura). Verifica-se também que há um aumento na intensidade dos picos que surgem na zona de E inferior a –0,45V com o aumento da concentração de APDC, para valores superiores a 1,0 μmol/L de APDC, o que indica que os picos resultam do APDC e que as concentrações para fins analíticos não deverão exceder o valor de 1,0 μmol/L.

Resta agora verificar qual o efeito da adição de As(III) a soluções 0,5 e 1,0 μmol/L de APDC, em meio HCl 1 mol/L. Testaram-se duas concentrações de As(III), de 4 e 8 ppb,

aplicando novamente os dois E_i de varrimento de –0,10V e +0,10V. Os resultados obtidos estão representados na Figura IV. 10, onde se pode verificar que a sensibilidade do pico de As(III) é baixa para a concentração de APDC de 1,0 µmol/L e ainda mais baixa para a concentração de 0,5 µmol/L, qualquer que seja o E_i de varrimento aplicado.

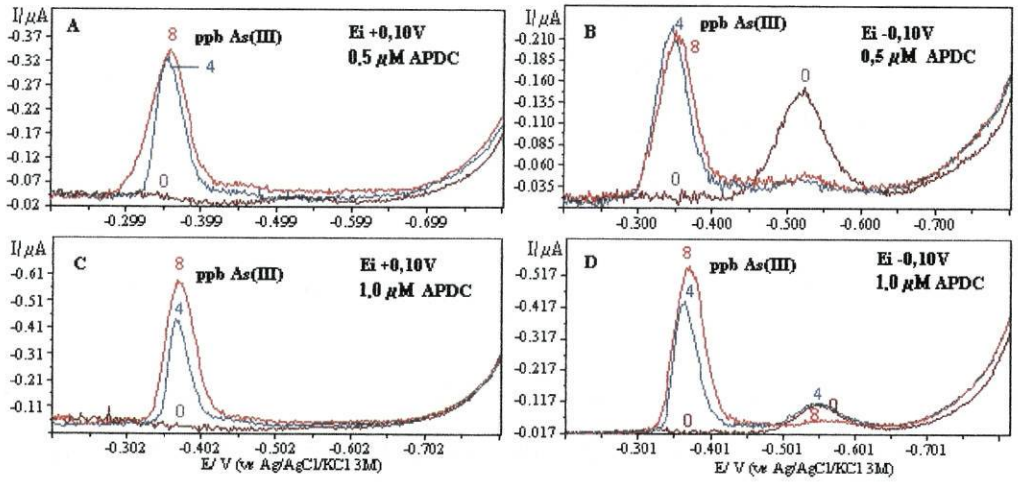


Figura IV. 10 – Voltamogramas de soluções 0,5 µmol/L de APDC, (**A**) e (**B**), e 1,0 µmol/L de APDC, (**C**) e (**D**), em meio HCl 1 mol/L e na presença das seguintes concentrações de As(III), em ppb: a) 0; b) 4, c) 8. Voltamogramas de (**A**) e (**C**) obtidos com um potencial inicial de varrimento de +0,10V; voltamogramas de (**B**) e (**D**) com um E_i de –0,10V (t_{desar} 5min, t_{eq} 8s, t_{ac} 60s, E_{ac} –0,20V, *f* 300Hz, E_s 2mV, *A* 40mV).

Decidiu-se testar um pouco mais a solução 1,0 µmol/L de APDC com um número maior de concentrações de As(III) e aplicando tempos de acumulação diferentes, nomeadamente de 0s, 60s e 180s. Os resultados estão representados na Figura IV. 11, onde se verifica que a falta de sensibilidade se mantem, não sendo mesmo possível determinações anlíticas para t_{ac} de 180s e que para tac de 60s os picos de 12 e 16 ppb apresentam a mesma intensidade.

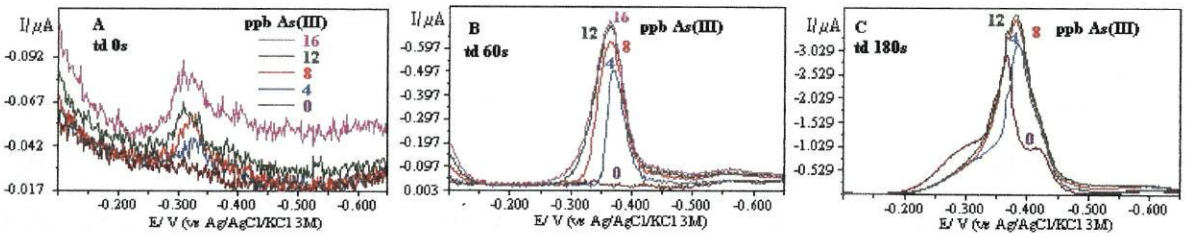


Figura IV. 11 – Sensibilidade do pico de As(III), em meio HCl 1 mol/L e 1,0 µmol/L de APDC, para três t_{ac} de (**A**) 0s, (**B**) 60s e (**C**) 180s, com aplicação de um E_i de varrimento de –0,10V. Concentrações de As(III) testadas, em ppb: 0, 4, 8, 12 e 16 (t_{desar} 5min, t_{eq} 8s, E_{ac} –0,20V, *f* 300Hz, E_s 2mV, *A* 40mV).

Para terminar, falta verificar qual a sensibilidade do pico de As(III) em meio APDC e HCl 1 mol/L para concentrações de As(III) mais baixas do que as até aqui testadas, ou seja, inferiores a 1 ppb. Na Figura IV. 12 estão representados os voltamogramas obtidos para as concentrações testadas de 0; 0,08; 0,12; 0,16; 0,20; 0,40 e 0,80 ppb de As(III), para t_{ac} de 60s

e 120s, e os respectivos gráficos das curvas de calibração estão representados na Figura IV. 13.

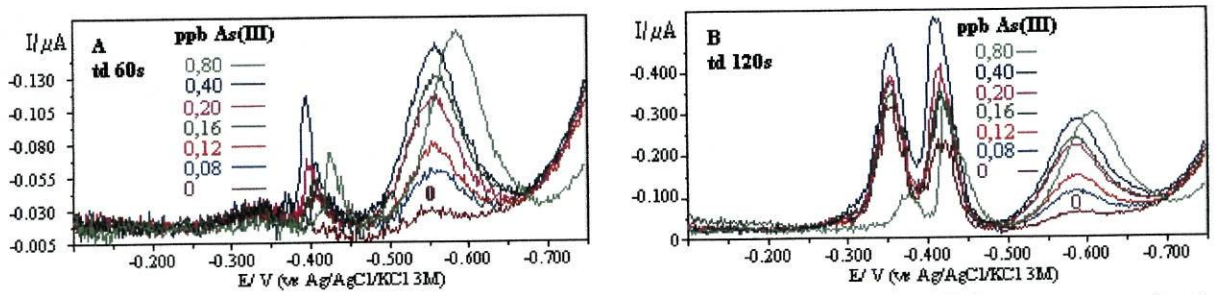
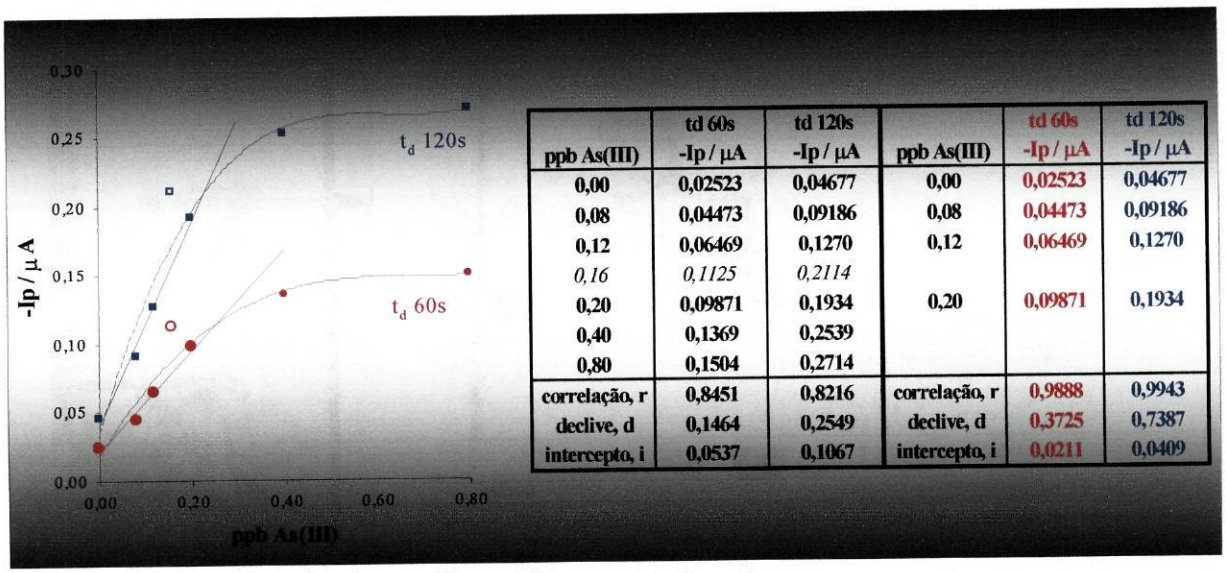


Figura IV. 12 - Sensibilidade do pico de As(III), em meio HCl 1 mol/L e 1,0 μmol/L de APDC, para concentrações de As(III) inferiores a 1 ppb, a dois t_{ac} de (**A**) 60s e (**B**) 120s, com aplicação de um E_i de varrimento de –0,10V. Concentrações de As(III) testadas, em ppb: **0**; **0,08**; **0,12**; **0,16**; **0,20**; **0,40** e **0,80** (t_{desar} 5min, t_{eq} 8s, E_{ac} –0,20V, *f* 300Hz, E_s 2mV, *A* 40mV).

Como se pode observar, só se consegue obter linearidade para uma gama muito restrita de concentrações, entre cerca de 0,08 e 0,20 ppb de As(III), o que poderá, eventualmente, ser útil para casos muito restritos e se a aplicação do método a amostras reais de águas naturais mantiver o mesmo tipo de resposta.



ppb As(III)	td 60s -Ip / μA	td 120s -Ip / μA	ppb As(III)	td 60s -Ip / μA	td 120s -Ip / μA
0,00	0,02523	0,04677	0,00	0,02523	0,04677
0,08	0,04473	0,09186	0,08	0,04473	0,09186
0,12	0,06469	0,1270	0,12	0,06469	0,1270
0,16	*0,1125*	*0,2114*			
0,20	0,09871	0,1934	0,20	0,09871	0,1934
0,40	0,1369	0,2539			
0,80	0,1504	0,2714			
correlação, r	0,8451	0,8216	correlação, r	0,9888	0,9943
declive, d	0,1464	0,2549	declive, d	0,3725	0,7387
intercepto, i	0,0537	0,1067	intercepto, i	0,0211	0,0409

Figura IV. 13 – Gráfico representativo das curvas de calibração correspondentes aos valores de I_p a cerca de –0,55V para t_{ac} de 60s (•) e –0,59V para t_{ac} de 120s (▪). Os respectivos parâmetros estão representados na tabela.

2.2 - Voltametria Após Método de Extracção Líquido-Sólido dum Complexo APDC-As(III)

O estudo realizado baseou-se no método de extracção líquido-sólido, ELS, de um complexo de APDC-As(III) (com detecção por EAA-CG), descrito no capítulo 3 e apêndice A da referência [22], em que são utilizados discos de polímero C-8 ou C-18 (após terem

verificado que as colunas C-8 e C-18 ficavam obstruídas para volumes de amostra superiores a 100 mL) para retenção do complexo APDC-As(III), sendo este posteriormente extraído com metanol em 1% de HNO_3. O complexo APDC-As(III) forma-se só com a espécie As(III) e numa larga zona de pH (<1 a 6).

No presente trabalho utilizou-se um mini-coluna C-8, fornecida pela firma SUPELCO e metanol da MERCK, qualidade HPLC. O procedimento seguido encontra-se resumido no ponto ***2.2.1*** que se segue.

2.2.1 - Resumo do método de ELS do APDC-As(III)

A – Preparação da mini-coluna C-8

1) Colocar uma mini-coluna C-8 num kit de filtração (Figura IV. 14);
2) humedecer a mini-coluna com 5 mL de metanol e fazer vácuo;
3) adicionar 10 mL de H_2O desionizada e fazer vácuo;
4) adicionar 10 mL de uma solução a 0,01% de APDC (impregnação da mini-coluna com APDC) e fazer vácuo;

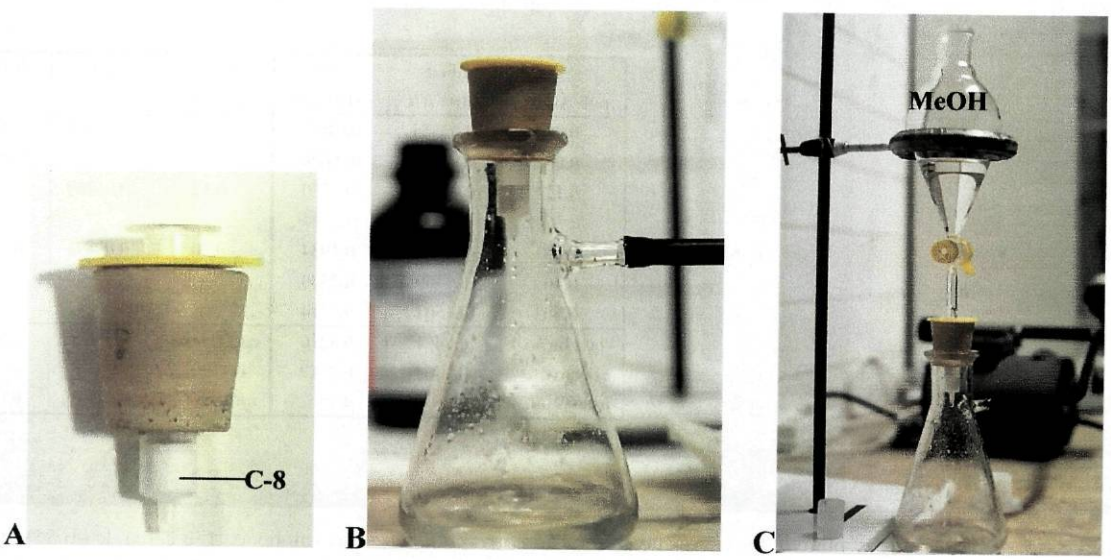
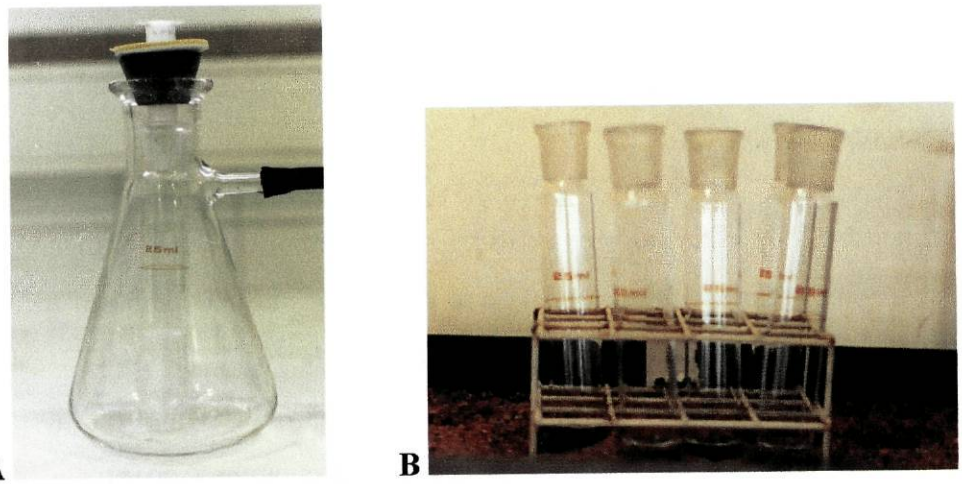


Figura IV. 14 – (**A**) mini-coluna C-8 inserida numa rolha de borracha perfurada; (**B**) adaptação da coluna ao kitasato; (**C**) sistema de vácuo e ampôla com metanol para condicionamento da coluna.

B – Extracção do As(III) da Amostra

5) passar o volume de amostra pretendido pela mini-coluna e aplicar vácuo (o As(III) fica retido e o As(V) passa para o filtrado);
6) secar a mini-coluna por vácuo durante 10 min;
7) retirar e guardar o filtrado no kitasato para posterior determinação do As(V);

8) colocar um novo kitasato e remover, para um tubo de quartzo de 25 mL, o As(III) retido na coluna com 5 mL de uma solução de metanol a 1% de HNO_3 (adicionar este volume em 2 ou 3 porções) (Figura IV. 15 **A**);



A **B**

Figura IV. 15 – **(A)** Recolha do complexo As(III)-APDC, para um tubo de quartzo de 25 mL, por extracção com 5 mL de solução MeOH-1% HNO_3; **(B)** fase de aquecimento para destruição do complexo As(III)-APDC e evaporação para concentração do As(III) e eliminação do metanol.

9) concentrar o filtrado até quase à secura (~ 1 mL) em banho de areia, sem deixar entrar as soluções em ebulição (Figura IV. 15 **B**);
10) adicionar ao resíduo 2,6 mL HCl concentrado e 0,5 mL de solução 2500 ppm de Cu(II), perfazendo-se o volume a 25 mL com H_2O desionizada, obtendo-se uma solução em meio electrolítico HCl 1 mol/L e 50 ppm de Cu(II) (eventualmente, pode ser usado um volume final diferente);
11) procede-se à análise da solução pelo método de *SW-CSV* optimizado na **PARTE II** deste trabalho.

C – Extracção do As(V) da Amostra

12) ao filtrado do ponto **7)** de **B** (onde se encontra o As(V)), adicionar 1 mL de HNO_3 conc. e agitar;
13) adicionar 2 mL de $Na_2S_2O_3$ a 25% para redução do As(V) a As(III), agitar e esperar 5 min para uma redução adequada;
14) preparar uma nova mini-coluna C-8, e proceder do mesmo modo que o descrito para o As(III) (pontos 1 a 12).

Relativamente ao procedimento original, [22], na **parte B**: no ponto **9)** utilizou-se um banho de areia em vez de banho maria; no ponto **10)** retomou-se o evaporado com 2,6 mL de HCl e 0,5 mL de solução 2500 ppm de Cu(II) em vez de solução a 1% de HNO_3; no ponto **11)** a determinação do As(III) foi efectuada por SW-CSV em vez de EAA-CG. A **parte C** do procedimento não chegou a ser testada neste trabalho.

2.2.2 - Resultados e discussão

O primeiro estudo efectuado foi verificar se o metanol (MeOH) em HNO_3 1%, sem a presença de As(III), daria origem a picos que pudessem interferir sobre o pico de As(III). Para tal, preparou-se em balão de 25 mL, uma solução de 10 mL de MeOH-1% HNO_3 (br-MeOH), sem processo de complexação-extracção, em meio HCl 1 mol/L e 50 ppm Cu(II) e efectuou-se o voltamograma; comparou-se com o voltamograma do branco normalmente utilizado no método voltamétrico de determinação do As(III) (Parte II) (parte **A** da Figura IV. 16). Sobre a solução de br-MeOH, adicionou-se 4 e 12 ppb de As(III) de modo a verificar a existência, ou não, de interferência por parte do metanol (parte **B** da Figura IV. 16).

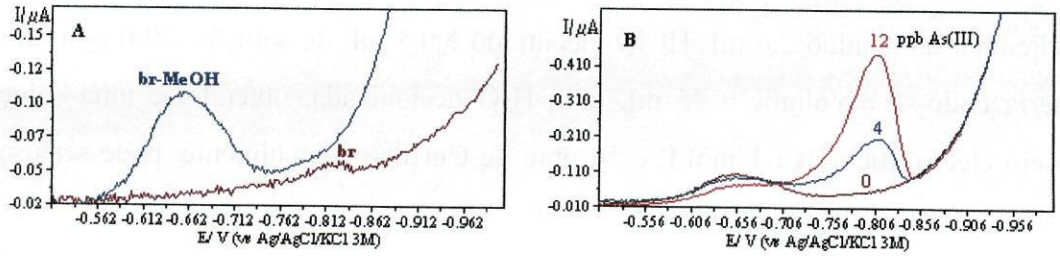


Figura IV. 16 –(**A**) Comportamento voltamétrico de uma solução de metanol em HNO_3 1% e (**B**) efeito do metanol sobre o pico de As(III), em meio HCl 1 mol/L e 50 ppm de Cu(II), sem processo de complexação-extracção com APDC.

Os resultados obtidos parecem demonstrar que o metanol quando presente em proporção inferior a 40%, não interfere significativamente sobre o pico de As(III), o que pode simplificar grandemente o processo de extracção descrito em [22], dado que o passo de evaporação (ponto **9** de **B** no procedimento descrito em 2.3.1, que dura cerca de 2h) pode ser evitado, o que torna o processo mais rápido e menos sujeito a perdas de As(III). Note-se, porém,que a adição de metanol foi efectuada directamente sobre a solução de leitura não tendo sido sujeita ao processo de complexação-extracção, pelo que é necessário verificar qual o efeito desse processo sobre a forma do pico voltamétrico. Para isso, preparou-se uma solução de 4 ppb de As(III) em meio HCl 1 mol/L e 50 ppm Cu(II) (termo de comparação, a que se chamará método normal, correspondendo à metodologia optimizada para determinação de As(III) na

Parte II deste trabalho), outra solução idêntica mas na presença de 10 mL de MeOH-1% HNO_3, e outra solução 4 ppb As(III) obtida pelo processo de complexação-extracção com 2% deAPDC (fez passar pela mini-coluna 1,00 mL de solução padrão 100 ppb de As(III)), também em meio HCl 1 mol/L e 50 ppm Cu(II). Os resultados estão representados na Figura IV. 17, utilizando-se os parâmetros intrumentais descritos na Tabela II.19 da Parte II.

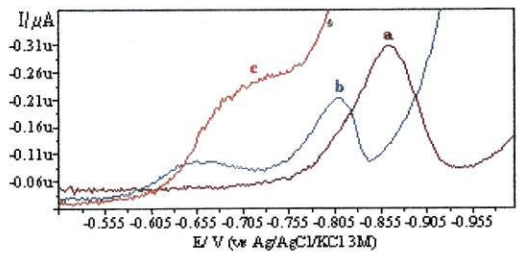


Figura IV. 17 – Solução de 4 ppb As(III) em meio HCl 1 mol/L e 50 ppm de Cu(II). (**a**) método normal; (**b**) método normal mas na presença de 10 mL de MeOH-HNO_3 1%; (**c**) método de complexação com 2% APDC e extracção com 10 mL de MeOH-HNO_3 1%.

Como se pode observar, o pico referente a 4 ppb de As(III) pelo processo de complexação-extracção não é bem definido devido a um aumento acentuado da linha de base na zona de potenciais mais negativos. Vários parâmetros podem ser, no entanto, estudados com vista a melhorar a forma do pico, nomeadamente, a concentração e volume da solução de APDC a utilizar para a complexação, o volume de MeOH a utilizar para a extracção e o uso de HCl em vez de HNO_3 na solução de metanol, o meio electrolítico a utilizar na análise voltamétrica (o Cu(II) complexa com o APDC formando, inclusive, um precipitado – é de testar um meio de leitura sem Cu(II)) e o efeito do aquecimento da solução com evaporação do metanol.

2.2.2.1 - Estudo da concentração de metanol

Para verificar qual a concentração de metanol que é possível existir em solução sem interferir sobre o pico de As(III), preparou-se uma solução padrão de 0,40 ppb de As(III) em meio HCl 1 mol/L e 50 ppm de Cu(II), sem processo de complexação-extracção. Após se efectuar o voltamograma desta solução fizeram-se adições sucessivas de 1 mL de metanol, até 3 mL, registando-se após cada adição os respectivos voltamogramas. Os resultados estão representados na Figura IV. 18 **A**, onde se pode observar que a presença de metanol na solução de análise, até cerca de 12%, não interfere no pico de As(III), sendo o valor de 8% aquele que resultou num voltamograma de melhor forma e maior intensidade. Para este valor

de metanol de 8%, efectuou-se uma curva de calibração com As(III), em meio HCl 1 mol/L (parte **B** da Figura IV. 18), verificando-se existir linearidade até cerca de 11 ppb.

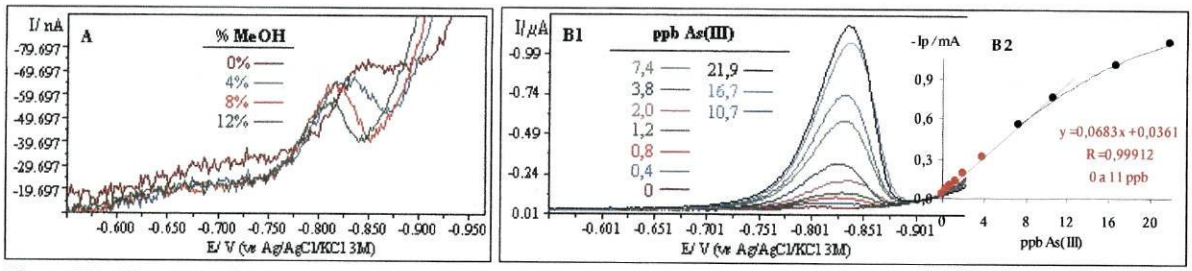


Figura IV. 18 – (**A**) Efeito da concentração de metanol sobre uma solução padrão de 0,40 ppb de As(III) em meio HCl 1 mol/L e 50 ppm de Cu(II). (**B**) Curva de calibração com As(III) efectuada em meio HCl 1mol/L, 50 ppm de Cu(II) e 8% de metanol (t_{desar} 10min, t_{eq} 8s, E_{ac} –0,39V, t_{ac} 35s, *f* 300Hz, E_s 2mV, *A* 40mV).

Passou-se ao estudo do processo de complexação com APDC e extracção com MeOH-1% HNO_3, começando por passar 1 mL de H_2O desionizada pela mini-coluna impregnada com 0,01% de APDC, extraindo com 5 mL de MeOH-1% HNO_3 e retomando o extracto para um volume de 25 mL em meio HCl 1 mol/L e 50 ppm. Repetiu-se o processo fazendo passar pela coluna 1,00 e 2,00 mL de solução padrão de As(III) 100 ppb, retomando o extracto para um volume de 25 mL em meio HCl 1 mol/L e 50 ppm, obtendo-se concentrações finais, respectivamente, de 4 e 8 ppb em As(III). Os resultados estão representados na Figura IV. 19, onde se pode verificar a existência de um pico interferente de APDC. Note-se que não se procedeu ao passo de aquecimento, cuja função é destruir o complexo de APDC-As(III) e evaporar o metanol.

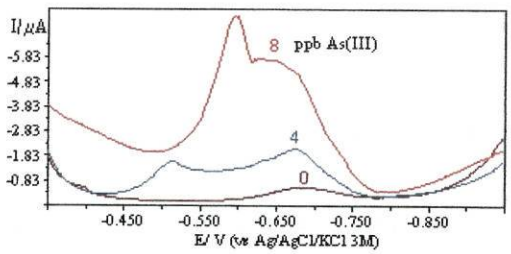


Figura IV. 19 – Ensaios com complexação em 0,01% APDC e extracção com 5mL de MeOH-1% HNO_3, sem o passo de aquecimento.

2.2.2.2 - Estudo sobre o passo de aquecimento

A verificação da existência de picos resultantes do APDC indica que o passo de aquecimento terá de ser efectuado, não por motivos de eliminação do metanol, mas para que se destrua o complexo APDC-As(III). À mini-coluna impregnada com 0,01% de APDC, adicionou-se 1 mL de H_2O desionizada e extraiu-se com 5 mL de MeOH-1% HNO_3,

retomando o extracto para um volume de 25 mL em meio HCl 1 mol/L e 50 ppm. Repetiu-se o processo fazendo passar pela coluna 1,00; 2,00 e 3,00 mL de solução padrão de As(III) 100 ppb, retomando o extracto para um tubo aferido de 25 mL. Levou-se estes extractos a aquecimento em banho de areia até evaporação das soluções a cerca de 1 mL, sem deixar entrar em ebulição. Retomou-se os evaporados para 25 mL em meio HCl 1 mol/L e 50 ppm, obtendo-se concentrações finais em As(III) de 0, 4, 8 e 12 ppb. Os resultados estão representados na Figura IV. 20.

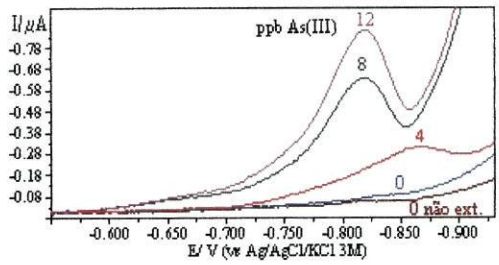


Figura IV. 20 – Importância do passo de aquecimento na obtenção de picos voltamétricos para As(III). Soluções de As(III) de 0, 4, 8 e 12 ppb, após complexação com 0,01% APDC , extracção com 5 mL de MeOH-1% HNO_3 e processo de aquecimento-evaporação.

Efectuaram-se ainda ensaios comparativos entre quatro soluções de concentração final de As(III) de 12 ppb, analisadas em meio HCl 1 mol/L e 50 ppm de Cu(II), em que uma das soluções foi analisada de acordo com o método normal de determinação de As(III), outra foi analisada também de acordo com o método normal mas com adição de solução 5 mL de MeOH-1% HNO_3 ao meio electrolítico e com aquecimento, uma outra solução foi submetida ao processo de complexação na mini-coluna impregnada com 0,01% de APDC e extracção com 5 mL de MeOH-1% HNO_3 mas não foi sujeita a aquecimento, por fim, preparou-se outra solução pelo método de complexação-extracção e submeteu-se a aquecimento e evaporação até cerca de 1 mL, retomando-se para volume de 25 mL no meio HCl 1 mol/L e 50 ppm de Cu(II). Os resultados estão representados na Figura IV. 21, onde se pode observar (voltamograma **b**) que o aquecimento da solução de As(III) na presença de MeOH-1% HNO_3, *sem a presença do APDC*, leva ao desaparecimento do pico de As(III), muito provavelemente por oxidação a As(V). Observa-se também (voltamograma **d**) que a solução de As(III) resultante da complexação com APDC e extracção com MeOH-1% HNO_3, *mas não sujeita a aquecimento*, dá origem a dois picos, sendo o pico que surge a E menos negativo devido ao APDC. A solução de As(III) resultante da complexação com APDC e extracção com MeOH-1% HNO_3, *e sujeita a aquecimento*, origina um voltamograma só com o pico de As(III) (voltamograma **c**), muito embora a intensidade do pico seja um pouco inferior (comprare-se o

voltamograma **c** com o **a**) à do pico resultante da solução analisada pelo método normal de determinação de As(III) descrito na Parte II.

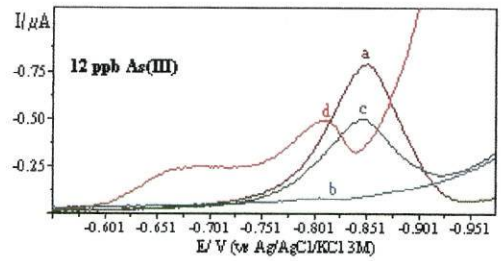


Figura IV. 21 - Comparação de intensidades de pico para uma solução de 12 ppb de As(III) em meio HCl 1 mol/L sujeita (**a**) ao método normal (sem complexação-extracção nem aquecimento), (**b**) à adição de 5 mL de MeOH-1% HNO_3 e aquecimento mas *não sofrendo o processo de complexação-extracção*, (**c**) à complexação na mini-coluna com 0,01%APDC e extracção com MeOH-1% HNO_3 e aquecimento, (**d**) à complexação na mini-coluna com 0,01%APDC e extracção com MeOH-1% HNO_3 *sem aquecimento.*

Testou-se também a eficiência da extracção com metanol em 1% HCl em vez de 1% HNO_3, dado o meio electrolítico ser em HCl e a possibilidade do HNO_3 poder oxidar o As(III) a As(V). Como se pode observar na Figura IV. 22, o uso de HCl não se revelou, no entanto, uma boa alternativa, pois não deu origem ao pico de As(III), talvez porque a extracção não seja tão eficiente ou, o que é mais provável, porque o HCl, não sendo um ácido tão oxidante como o HNO_3, não consegue promover tão eficazmente a destruição do complexo APDC-As(III) durante a fase de aquecimento.

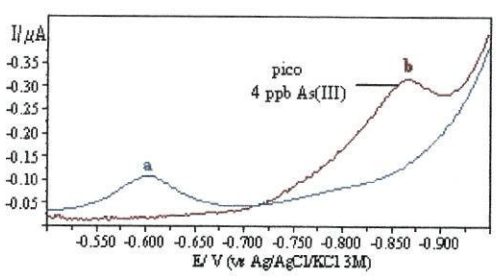


Figura IV. 22 – Comparação de voltamogramas de soluções de 4 ppb de As(III) sujeitas ao processo de complexação-extracção-aquecimento, mas em que numa se utilizou como solução de extracção (a) MeOH-1%HCl e noutra (b) MeOH-1%HNO_3.

Para completar o estudo, procedeu-se à verificação do efeito da variação do tempo da fase de aquecimento sobre a I_p do As(III) – Figura IV. 23 - observado-se um aumento na I_p até cerca de 30 min de aquecimento. Para um tempo superior a este verificou-se um pequeno decréscimo na I_p devido, provavelemente, a perda de As(III) por volatilização. O aquecimento é efectuado em banho de areia, em tubos de quartzo de 25 mL, verificando-se que ao fim de um dado tempo o volume de evaporado contido nos tubos não é idêntico para todas as

soluções que se encontram a aquecer. Resulta daqui que será, talvez, mais correcto definir um volume final de evaporado (por exemplo, 1 mL, dado que não é aconselhável deixar ir o extracto à secura para não haver perda de As(III)), independentemente do tempo que leve a evaporar.

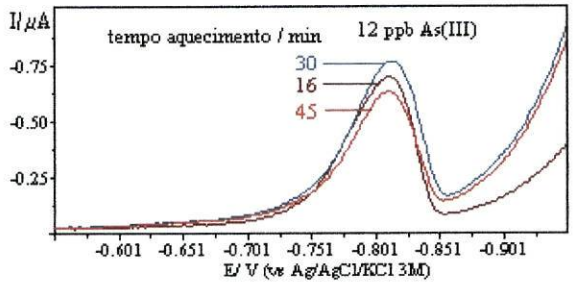


Figura IV. 23 – Estudo do tempo da fase de aquecimento do extracto APDC-As(III) em MeOH-1% HNO_3, para uma solução de 12 ppb de As(III).

Concluindo, o processo de aquecimento conduz, efectivamente, a voltamogramas de melhor forma, resultando num único pico de As(III) e a presença de APDC (complexo APDC-As(III)) na solução sujeita a aquecimento parece impedir a oxidação do As(III) a As(V) por parte do HNO_3. O processo de aquecimento precisa, no entanto, de ser melhorado dado as I_p das soluções sujeitas ao processo de complexação-extracção serem um pouco inferiores à das soluções analisadas pelo método normal.

2.2.2.3 - Estudo da concentração de APDC

O procedimento de ELS seguido é o descrito nas partes **A** e **B** do ponto ***2.2.1***. Iniciou-se o estudo com duas concentrações de APDC de 2% (ref. [22]) e 0,01%, para impregnação da coluna (Figura IV. 24 **A**). Voltou-se a repetir o estudo com concentrações de APDC de 0,01%, 0,05% e 0,1% (Figura IV. 24 **B**).

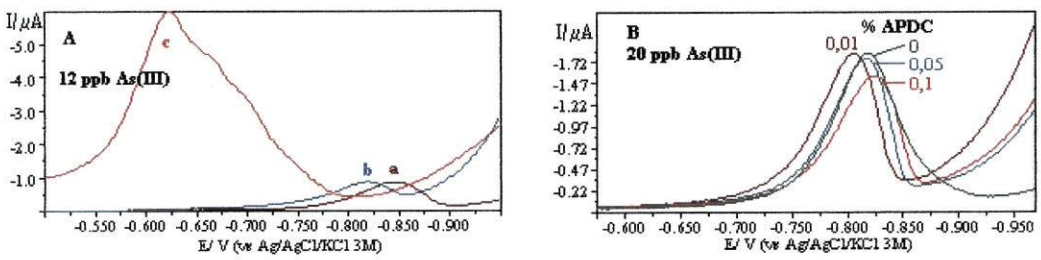


Figura IV. 24 – Estudo da concentração de APDC a utilizar na impregnação da mini-coluna C-8. Soluções analisadas em meio HCl 1 mol/L e 50 ppm de Cu(II). (**A**) Solução padrão 12 ppb de As(III) (**a**) sem extracção nem aquecimento (termo de comparação); (**b**) após complexação com 0,01% APDC, extracção com 5 mL de MeOH-1% HNO_3 e aquecimento; (**c**) após complexação com 2% APDC, extracção com 5 mL de MeOH-1% HNO_3 e aquecimento. (**B**) Solução padrão 20 ppb de As(III) após complexação com **0%** (solução para comparação, método normal sem ELS), **0,01%**, **0,05%** e **0,1%** de APDC, extracção com 5 mL de MeOH-1% HNO_3 e aquecimento.

Como se pode observar, concentrações de APDC de 2% resultam em voltamogramas muito deformados, sem resolução para o pico de As(III); pelo contrário, concentrações entre 0,01% a 0,1% de APDC originam um pico de As(III) de forma e intensidade semelhante à do pico da solução não sujeita ao processo de extracção.

2.2.2.4 - Estudo do volume de solução MeOH-HNO_3 e da concentração de HNO_3 nesta solução

Decidiu-se estudar o volume de solução MeOH-HNO_3 a utilizar na extracção do complexo APDC-As(III) assim como a percentagem de HNO_3 a usar nessa solução. As concentrações de HNO_3 testadas foram de 0,5%, 1% e 2% e os volumes de solução MeOH-HNO_3 testados foram de 5 mL e 10 mL para uma concentração de HNO_3 de 0,5%. Os resultados estão representados na Figura IV. 25.

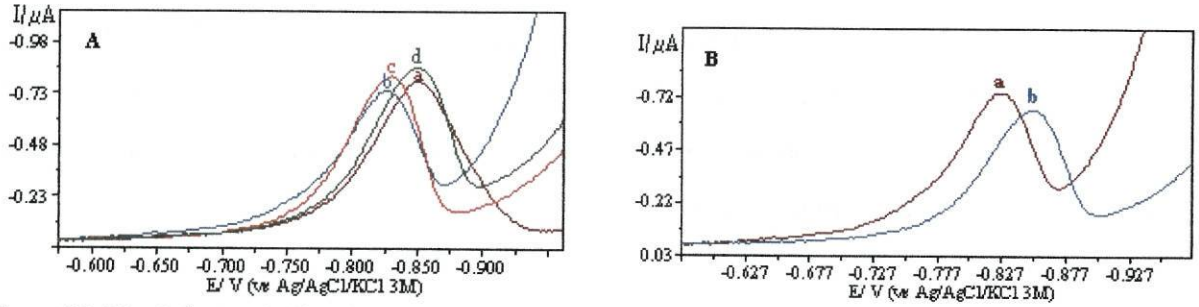


Figura IV. 25 – Soluções de 12 ppb de As(III) em meio HCl 1mol/L e 50 ppm de Cu(II) após complexação com 0,01% APDC, extracção e aquecimento. (**A**) Estudo da concentração de HNO_3 em 5 mL de solução de MeOH: (a) sem processo de complexação-extracção-aquecimento; (b) com **0,5%** HNO_3; (c) com **1%** HNO_3; (d) com **2%** HNO_3. (**B**) Estudo do volume de solução MeOH-0,5%HNO_3: (a) **5 mL**, (b) **10 mL**.

Destes ensaios é possível observar que a variação de 0,5% a 2% da concentração de HNO_3 na solução MeOH-HNO_3 não altera significativamente a forma e intensidade do pico de As(III). O mesmo se pode dizer relativamente à utilização de um volume de 5 ou 10 mL de solução MeOH-HNO_3 na extracção do complexo APDC-As(III). Será assim de optar por 1% de HNO_3 (voltamograma com melhor linha de base) e 5 mL de solução MeOH-1% HNO_3, de modo a minimizar o tempo de aquecimento-evaporação, assim como o possível efeito do metanol no meio electrolítico.

2.2.2.5 - Estudo da curva de calibração de As(III) após o processo de ELS

Com base nos estudos dos pontos *2.2.2.1* a *2.2.2.4*, pode-se resumir como condições favoráveis à extracção de As(III), sob a forma de complexo APDC-As(III), pelo método de

ELS descrito no ponto ***2.2.1***, as seguintes: 10 mL de solução a 0,01% de APDC para impregnação da mini-coluna C-8; 5 mL de solução MeOH-1% HNO_3, aquecimento do extracto, sem entrar em ebulição, até evaporação a cerca de 1 mL; retoma do evaporado em meio HCl 1 mol/L e 50 ppm de Cu(II), para posterior análise pelo método de *SW-CSV* optimizado na PARTE II.

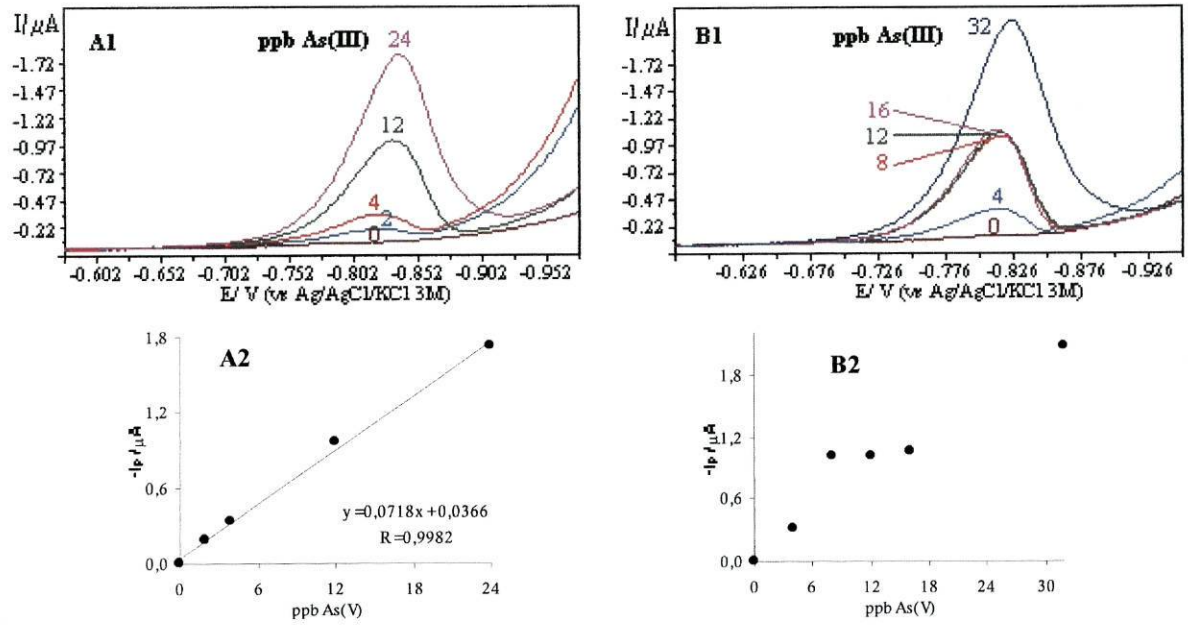


Figura IV. 26 – Curvas de calibração para As(III) obtidas utilizando o processo de ELS e análise por *SW-CSV*. A curva **B1** foi efectuada 26 dias após a curva **A1**.

Utilizando o método de ELS nestas condições, procedeu-se a um breve estudo da curva de calibração. Os resultados estão representados na Figura IV. 26, em que **A1** e **B1** são os voltamograms obtidos e **A2** e **B2** as respectivas representações gráficas I_p *versus* concentração de As(III).

A curva de calibração **B1** foi efectuada 26 dias após a curva **A1**; comparando os valores de I_p para as concentrações de 4 ppb (A1: 0,325 μA; B1: 0,308 μA) e 12 ppb (A1: 0,966 μA; B1: 1,01 μA) de As(III) obtidas nos diferentes dias verifica-se que são valores muito idênticos, o que indicia uma reprodutibilidade razoável para o método. Confusos são, no entanto, os resultados obtidos na curva **B1** para as concentrações de 8, 12 e 16 ppb de As(III), dado não haver variação significativa nas respectivas I_p o que, pelo contrário, indica uma má reprodutibilidade do método. A razão desta irreprodutibilidade pode ser devida ou a perda de As(III) na fase de aquecimento, ou a uma ineficiente extracção do complexo APDC-As(III) da mini-coluna por esta estar, por exemplo, envelhecida.

2.2.2.6 - Resumo

O método de ELS do complexo As(III)-APDC parece ser viável sendo necessário, no entanto, um estudo mais aprofundado de modo a tornar a metodologia reprodutível. É indispensável, também, verificar qual o seu comportamento quando aplicado a amostras reais de águas naturais, pois é de ter em conta os efeitos interferentes por parte de inúmeros iões metálicos, dado que o APDC não é específico para As(III). O efeito de concentração obtido para As(III) através do método ELS irá fazer-se sentir de igual modo para os restantes iões metálicos presentes na água, podendo estes atingir concentrações tais que inviabilizem esta metodologia.

ANEXOS

ANEXO 1. Estudo de interferentes no método de determinação do As(III)

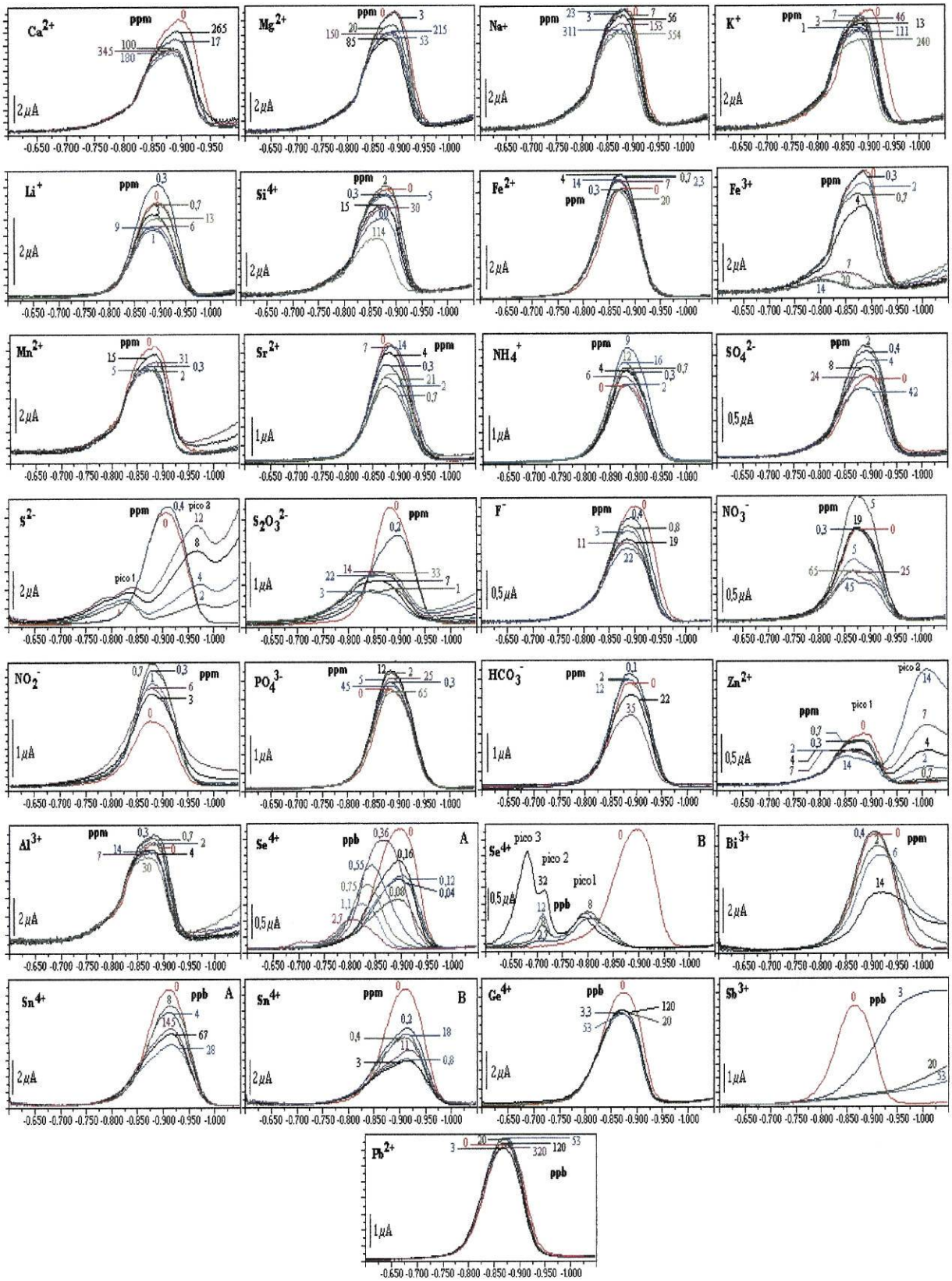


Figura A. 1- Estudo das possíveis interferências por parte de algumas espécies que constituem a matriz maioritária e vestigiária das águas naturais sobre o pico de uma solução 8 ppb de As(III) em meio HCl 1 mol/L e 35 ppm de Cu(II). As espécies e suas concentrações em estudo estão assinaladas nos respectivos voltamogramas.

ANEXO 2. Redução do As(V) a As(III): ensaios que não originaram resultados satisfatórios

Procedimento não envolvendo nenhuma fase de aquecimento

Encontra-se descrito na *PARTE II*, no ponto **4.1.1**.

Procedimento envolvendo uma fase de aquecimento

Para o **cloreto de hidroxilamónio** efectuou-se um aquecimento simples em que a solução de 20 ppb de As(V) no meio electrolítico HCl 1mol/L e 45 ppm de Cu^{2+} contendo $NH_2OH.HCl$ na concentração de 1 mol/L foi aquecida em estufa a 100° C durante 5 minutos. Após o arrefecimento da solução registou-se o voltamograma.

Para o **ácido bromídrico** o procedimento foi o seguinte:

a) Para dois goblés de 50 mL adicionou-se 10 mL de água e 1,0 mL de HBr concentrado.
b) A um dos goblés adicionou-se 5,00 mL de solução padrão 100 ppb de As(III) e ao outro 5,00 mL de solução padrão 100 ppb de As(V).
c) Aqueceram-se as soluções na estufa a 80° C durante 45 minutos e após o arrefecimento transferiram-se para balões volumétricos de 25,0 mL.
d) Adicionou-se aos balões 2,6 mL de HCl concentrado e 0,45 mL de solução 2500 ppm de Cu(II) e ajustou-se o volume com H_2O desionizada. Transferiram-se as soluções de 20 ppb de As(III) e de 20 ppb de As(V) (em meio HCl 1 mol/L e 45 ppm Cu(II) contendo 4% de HBr) para a célula voltamétrica e registaram-se os voltamogramas.
e) Transferiram-se as soluções para um goblé de 50 mL e voltaram a aquecer-se na estufa a 80° C durante uma hora. Após arrefecimento e transferência para a célula voltamétrica efectuou-se nova análise voltamétrica.
f) Voltou-se a repetir o passo **e)**.
g) Voltou-se a repetir o passo **e)** mas, agora, aquecendo a 90° C.

Para o **anião sulfito** foi aplicado o seguinte procedimento:

a) Para quatro goblés de 50 mL adicionou-se 5 mL de água, 2,6 mL de HCl concentrado, 0,45 mL de solução 2500 ppm de Cu(II) e 5,00 mL de solução padrão de As(V) 100 ppb para cada um dos goblés.
b) Paralelamente, para outros quatro goblés, adicionou-se 5 mL de água, 2,6 mL de HCl concentrado, 0,45 mL de solução 2500 ppm de Cu(II) e 5,00 mL de solução padrão de As(III) 100 ppb.

c) Adicionou-se a todos os goblés os seguintes volumes de uma solução 2 mol/L de sulfito de modo a obter diferentes concentrações de SO_3^{2-} em solução: 0; 1,30; 2,50; 4,00 mL, o que corresponde, respectivamente, às concentrações de 0; 0,11; 0,20; 0,32 *M*, para um volume final de 25 mL.

d) Aqueceram-se as soluções na estufa a 100° C durante 1 hora e, imediatamente após a saída da estufa, borbulharam-se as soluções com ar durante 2 minutos para remoção do SO_2 formado (remoção do excesso do redutor).

e) Transferiram-se as soluções para balões volumétricos de 25 mL e ajustou-se o volume com H_2O desionizada. Após transferência para a célula voltamétrica, procedeu-se à execução dos voltamogramas.

Repetiu-se este procedimento mas, agora, só para duas concentrações de SO_3^{2-}, 0,20 e 0,25 mol/L, e dois tempos de aquecimento, 1h e 1,5 h, tendo a remoção do SO_2 sido efectuada por borbulhamento com árgon em vez de ar.

Para o **anião tiossulfato** foi aplicado o seguinte procedimento:

a) Para quatro goblés de 50 mL adicionou-se 5 mL de água, 2,6 mL de HCl concentrado, 0,45 mL de solução 2500 ppm de Cu(II) e 2,00 mL de solução padrão de As(V) 1,0 ppm.

b) Adicionou-se a dois dos goblés 50 µL e aos outros dois 100 µL de uma solução 0,40 mol/L de anião tiossulfato de modo a obter concentrações em $S_2O_3^{2-}$ de 0,80 mmol/L e 1,6 mmol/L (volume final de 25 mL), respectivamente.

c) Aqueceram-se as soluções na estufa a 100° C e após 10 minutos retirou-se um goblé relativo à concentração de 0,80 e outro à de 1,6 mmol/ L em $S_2O_3^{2-}$.

d) Após 30 minutos retiraram-se os outros dois goblés, também a 0,80 e 1,6 mmol/L em $S_2O_3^{2-}$.

e) Transferiram-se as soluções para balões volumétricos de 25 mL e ajustou-se o volume com H_2O desionizada. Após transferência para a célula voltamétrica, procedeu-se ao registo dos voltamogramas.

Resultados e discussão para os ensaios que não originaram resultados satisfatórios

Ensaios sem fase de aquecimento

Na Figura A. 2 estão representados os resultados obtidos, podendo-se observar que os únicos redutores que originaram picos mensuráveis foram o cloreto de hidroxilamónio, o sulfito de sódio e o tiossulfato de sódio. Os picos de maior intensidade foram os obtidos com

o anião tiossulfato muito embora se observassem dois picos, um a cerca de –0,73 V e outro a cerca de –0,83 V.

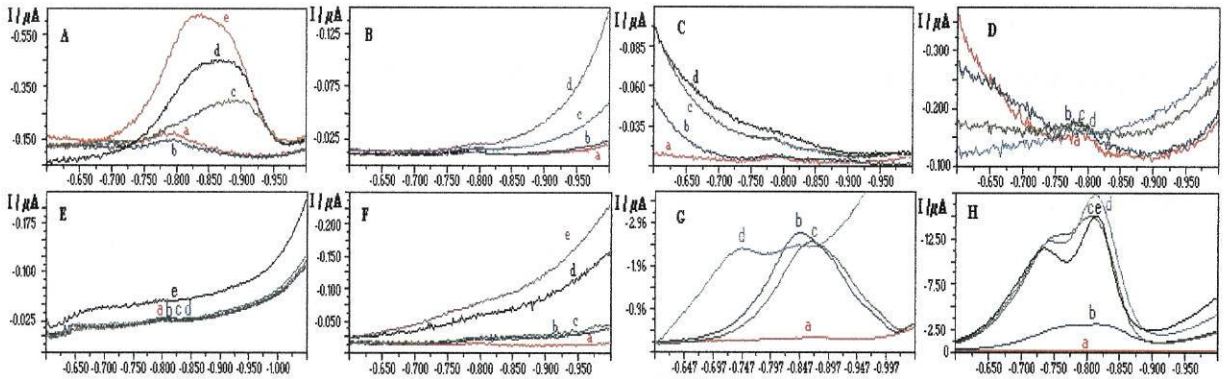


Figura A. 2 – Estudo dos agentes redutores sobre uma solução 20 ppb de As(V) em meio HCl 1 mol/L e 45 ppm Cu(II). Concentrações em mmol/L: **A)** Cloreto de hidroxilamónio: **a**) 0; **b**) 30; **c**) 150; **d**) 180; **e**) 220. **B)** Ácido oxálico: **a**) 0; **b**) 0,33; **c**) 1,7; **d**) 4,8. **C)** Iodeto de potássio: **a**) 0; **b**) 0,33; **c**)1,0; **d**) 5,4. **D)** Ácido ascórbico: **a**) 0; **b**) 0,33; **c**) 0,48; **d**) 10. **E)** Cloreto de hidrazínio: **a**) 0; **b**) 3,8; **c**) 27; **d**) 77; **e**) 270. **F)** Bissulfito de potássio: **a**) 0; **b**) 0,33; **c**) 0,67; **d**) 3,8; **e**) 9,9. **G)** Sulfito de sódio, com 1 h de aquecimento a 100ºC: **a**) 0; **b**) 110; **c**) 200; **d**) 320. **H)** Tiossulfato de sódio: **a**) 0; **b**) 0,67; **c**) 1,3; **d**) 2,0; **e**) 2,7.

A presença de picos para estes três redutores, indicativo da existência de alguma redução do As(V) a As(III), levou a efectuar alguns ensaios com aplicação de aquecimento sobre as soluções de modo a se verificar se a redução era mais eficaz.

Ensaios Com Fase de Aquecimento

Cloreto de Hidroxilamónio e Ácido Bromídrico

Para o cloreto de hidroxilamónio o ensaio consistiu somente em aquecer uma solução de 30 ppb de As(V) no meio HCl 1 mol/L / 45 ppm Cu(II) contendo 1,0 mol/L de cloreto de hidroxilamónio, numa estufa a 100ºC durante 5 minutos. Dado não se ter conseguido qualquer melhoria na intensidade do pico, excluiu-se este redutor.

Para o ácido bromídrico, o aquecimento das soluções 20 ppb de As(V) e 20 ppb de As(III) em meio HCl 1 mol/L e 45 ppm Cu(II) e na presença de 4% (v/v) de HBr, em estufa a 80ºC e durante 45min, 1h45min, 2h45min e 3h45min, demonstrou não haver qualquer redução do As(V), além de que para o tempo de aquecimento igual ou superior a 2h45min houve perda total do As(III). O HBr foi excluído como agente redutor.

Sulfito de Sódio

Para o caso do sulfito de sódio, testaram-se simultaneamente várias concentrações do anião e várias temperaturas de aquecimento, usando-se para além da solução de As(V) uma

solução de As(III) da mesma concentração para servir de controlo. Na Figura A. 3 estão representados os resultados obtidos para um aquecimento de 100ºC durante 45 minutos.

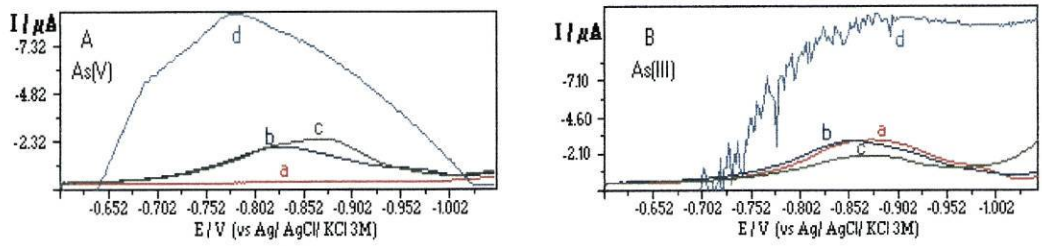


Figura A. 3- Estudo da concentração do sulfito de sódio sobre uma solução de: **A)** 20 ppb de As(V) e **B)** 20 ppb de As(III), em meio HCl 1 mol/L e 45 ppm Cu^{2+}, com 45 min de aquecimento a 100ºC. Concentrações de Na_2SO_3, em mol/L: a) 0; b) 0,11; c) 0,20; d) 0,32.

Como se pode observar, para a concentração mais elevada de anião sulfito, 0,32 mol/L, o pico deixa de existir para dar lugar a um patamar a uma intensidade de corrente elevada.

O tempo de aquecimento foi também estudado (Figura A. 4), utilizando-se só a solução 20 ppb de As(V) e as concentrações de 0,11 e 0,20 mol/L de SO_3^{2-}.

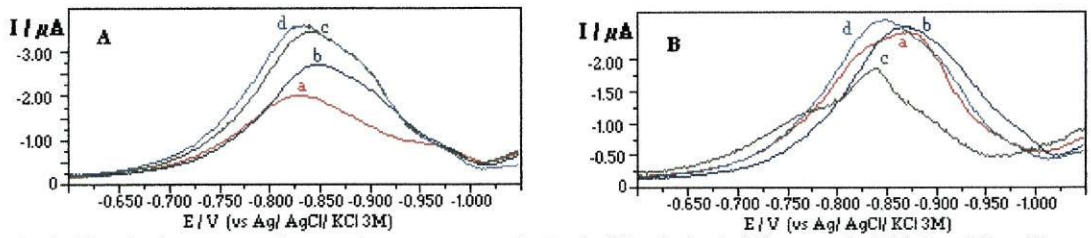


Figura A. 4 - Estudo dos tempos de aquecimento numa solução de 20 ppb de As(V) em meio HCl 1 mol/L e 45 ppm Cu^{2+}, com aquecimento a 100ºC. **A)** 0,11 mol/L de SO_3^{2-}; **B)** 0,20 mol/L de SO_3^{2-}. Tempos de aquecimento em min: a) 45; b) 60; c) 75; d) 90.

Destes voltamogramas pode observar-se que as intensidades dos picos para as soluções 0,10*M* de SO_3^{2-} são ligeiramente superiores às correspondentes a 0,20*M* e encontram-se mais deslocados para a zona de potenciais menos negativos. Verifica-se, também, que a intensidade do pico aumenta com o tempo de aquecimento, embora esse aumento não seja muito regular devido, muito provavelmente, a perdas de arsénio sob a forma de $AsCl_3$ dado que o meio é ácido clorídrico (HCl 1 mol/L). Entre os tempos de aquecimento de 75 a 90 minutos não há alteração significativa da intensidade do pico, pelo que será mais vantajoso optar pelos tempos de aquecimento mais baixos de modo a minimizar as perdas por volatilização de $AsCl_3$.

A forma dos picos voltamétricos anteriormente obtidos não é muito simétrica, demonstrando existir dois picos sobrepostos. Pensou-se que esse facto poderia estar ligado à ineficaz remoção de SO_2 por borbulhamento da solução com ar durante 2 min, pelo que se

procedeu a um estudo do tempo de arejamento da solução paralelamente com o estudo do tempo de aquecimento, tendo-se utilizado só a concentração de 0,20 mol/L de SO_3^{2-} (Figura A. 5). Todas as soluções foram arejadas com ar produzido por um compressor.

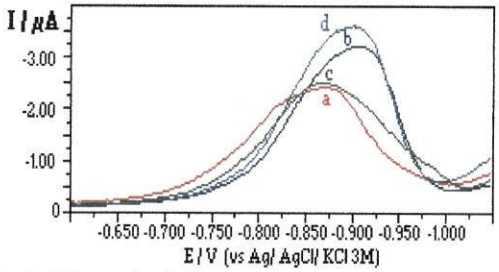


Figura A. 5 - Estudo do tempo de remoção do SO_2 por borbulhamento de **ar,** numa solução de 20 ppb de As(V) em meio HCl 1 mol/L e 45 ppm Cu^{2+}, com aquecimento a 100ºC e 0,20 mol/L de SO_3^{2-} : a) 45 min de aquecimento e 2min de arejamento; b) 45 min de aquecimento e 10min de arejamento; c) 60 min de aquecimento e 2min de arejamento; d) 60 min de aquecimento e 10min de arejamento.

Se, para um mesmo tempo de aquecimento, se comparar a diferença relativa entre as intensidades dos picos das soluções desarejadas durante 2 ou 10 minutos, verifica-se que o pico é mais intenso para o maior tempo de desarejamento, o que significa que a remoção do SO_2 foi mais eficaz. Até aqui o borbulhamento da solução para remoção do SO_2 foi efectuado com **ar**, o que pode levar a alguma oxidação do As(III) a As(V). Decidiu-se, assim, e para terminar o estudo sobre o anião sulfito, efectuar a remoção com um gás inerte, neste caso, o **árgon**. Para termos de comparação efectuaram-se os mesmos ensaios em paralelo com duas soluções padrão de 20 ppb de As(V) e duas de As(III). Utilizaram-se ainda outras três soluções padrão 20 ppb de As(III) mas às quais não foi adicionado o redutor SO_3^{2-} e uma delas não foi sujeita nem a aquecimento nem a desarejamento, de modo a se verificar qual o efeito quer do aquecimento quer do SO_3^{2-} sobre o pico. Os resultados obtidos estão representados na Figura A. 6.

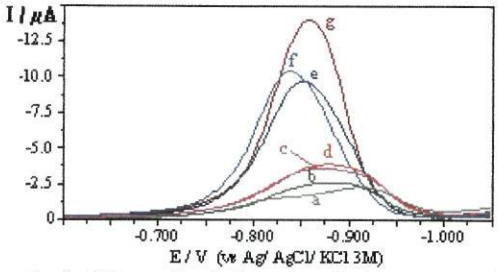


Figura A. 6- Estudo do tempo de remoção do SO_2 por borbulhamento de **árgon**, em meio HCl 1 mol/L e 45 ppm Cu^{2+}, com aquecimento a 100ºC e 0,20 mol/L de SO_3^{2-}: a) 20 ppb de As(V) e b) 20 ppb de As(III) com 60min de aquecimento e 15 min de desarejamento; c) 20 ppb de As(III) e d) 20 ppb de As(V) com 90min de aquecimento e 30 min de desarejamento; e) 20 ppb de As(III) com 60min de aquecimento, 15 min de desarejamento e sem SO_3^{2-}; f) 20 ppb As(III) com 90min de aquecimento, 15 min de desarejamento e sem SO_3^{2-}; g) 20 ppb As(III) sem aquecimento, sem desarejamento e sem SO_3^{2-}.

O voltamograma *g* corresponde à solução 20 ppb de As(III) sem qualquer aquecimento nem desarejamento, e sem a adição do redutor SO_3^{2-}, pelo que servirá de controlo ou termo de comparação. Os voltamogramas ***e*** e ***f*** correspondem a soluções 20 ppb em As(III) que foram sujeitas a aquecimento (***e*** 90 min; ***f*** 60 min) e desarejamento (***e*** 30 min; ***f*** 15 min) mas, também, não lhes foi adicionado o redutor. Por comparação destes três voltamogramas verifica-se que o passo do aquecimento e desarejamento leva a um decréscimo na intensidade do pico de As(III), aliás como seria de esperar dado que em meio ácido clorídrico se forma o composto bastante volátil de $AsCl_3$.

Quando o SO_3^{2-} é adicionado à solução (voltamogramas de ***a*** a ***d***) observa-se um decréscimo ainda mais acentuado na intensidade do pico. Isto pode estar relacionado com o facto do SO_3^{2-} em meio ácido originar o gás SO_2 que, ao ser libertado da solução, facilita a remoção do $AsCl_3$. Comparando os dois tempos de aquecimento e desarejamento estudados (voltamogramas ***a*** e ***b*** com ***c*** e ***d***) verifica-se que para o maior tempo de aquecimento e desarejamento corresponde a maior intensidade de pico, o que se deve mais ao facto do tempo do maior tempo de desarejamento permitir uma remoção mais eficaz do SO_2. Note-se que o SO_2 é um interferente sobre o pico de As(III) pois os ensaios preliminares com o sulfito de sódio, sem aquecimento, não deram origem a qualquer pico, muito embora a presença do SO_2 fosse nítida pelo cheiro desagradável e ligeira irritação que provoca nas vias respiratórias.

Observando, agora, o voltamograma ***a***, verifica-se a presença de dois picos, um a cerca de –0,83V e o outro a –0,93V, que com o aumento do aquecimento e tempo de desarejamento se parecem fundir num só (voltamograma ***b***), surgindo a um potencial intermédio dos dois, de aproximadamente –0,87V. A presença dos dois picos pode ser indicativa de uma redução incompleta do As(V) ou, mais uma vez, da presença conjunta de dois compostos intermetálicos, em que num deles o cobre se apresente no estado de oxidação +1 e no outro no estado de oxidação +2.

Para tentar minimizar a perda de arsénio na fase de aquecimento, testou-se a acção do anião sulfito sobre a solução de As(V) mas sem a presença de HCl ou Cu(II) no meio durante o aquecimento, para que não houvesse formação de $AsCl_3$. Diminuiu-se, também, a temperatura de aquecimento de 100ºC para 80ºC, e desarejou-se a solução durante 15 minutos. Só depois se ajustou o volume e o meio a HCl 1 mol/L e 45 ppm de Cu(II). Este procedimento revelou-se, no entanto, ineficaz, tendo-se obtido picos de As(III) de muita baixa intensidade. A razão para este facto deve-se a que o SO_3^{2-} necessita de se encontrar em meio fortemente ácido para reagir como redutor, pois só neste meio é capaz de se transformar em $SO_2(g)$. Como neste procedimento, durante a fase de redução, tal não aconteceu, uma vez

que se usou só água em vez do electrólito suporte, não houve condições para que a redução do As(V) se processasse.

Para obviar este problema, voltou-se a alterar um pouco o procedimento de redução. Agora, à solução de As(V) contendo o SO_3^{2-}, adicionou-se 1 mL de H_2SO_4 concentrado e aqueceu-se as soluções em estufa a 80°C. Após o aquecimento, desarejou-se as soluções durante 15 min com árgon e ajustou-se e o meio de modo a se obter o electrólito suporte usual (HCl 1 mol/L e 45 ppm Cu^{2+}).

Na Figura A. 7 estão representados os voltamogramas correspondentes aos três processos de redução testados sobre uma solução de 20 ppb de As(V) e uma solução 20 ppb de As(III) para comparação, utilizando-se uma concentração de 0,20 mol/L de SO_3^{2-}, 60 min de aquecimento e 15 min de desarejamento com argon: redução em meio electrólito suporte (HCl 1 mol/L e 45 ppm Cu^{2+}); redução em meio meramente aquoso; redução em meio cerca de 1% em ácido sulfúrico.

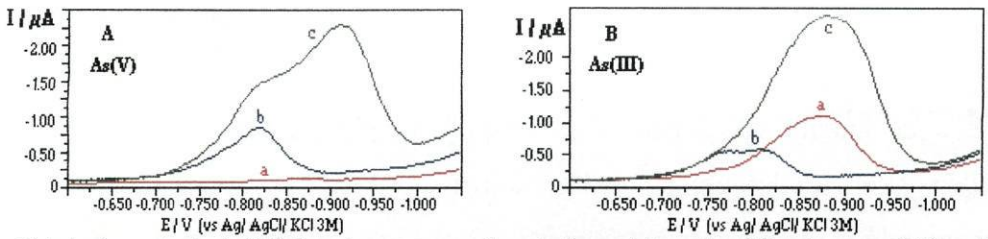


Figura A. 7 - Estudo da perda de As(III) durante o processo de redução em três meios diferentes, com 0,20 mol/L de SO_3^{2-}, 60 min de aquecimento a 80°C e 15 min de desarejamento com argon, sobre uma solução **A)** 20 ppb de As(V) e **B)** 20 ppb de As(III): a) meio só aquoso; b) meio cerca de 1% de ácido sulfúrico; c) meio electrolítico HCl 1 mol/L e 45 ppm Cu(II).

Como se pode verificar, os meios aquoso e ácido sulfúrico não são eficazes no processo de redução do As(V). Para além de todos estes problemas, verificou-se também haver perda de As(III) durante a fase de aquecimento, sendo um pouco aleatória, qualquer que fosse o procedimento adoptado.

Concluindo, o processo de redução de As(III) por meio do anião sulfito, tão referido na literatura, não parece ser muito eficaz nem reprodutível, para além do facto de ser muito moroso, pelo que se procurou outro método para redução química do As(V) a As(III).

Tiossulfato de Sódio

Os ensaios a frio com o tiossulfato foram os mais prometedores, na medida em que a adição deste redutor à solução de As(V) contida na célula voltamétrica originou de imediato picos de elevada intensidade. No entanto, surgiram dois picos sobrepostos o que levanta problemas relativamente a este redutor. Procedeu-se, assim, ao aquecimento de uma solução de 80 ppb em As(V) em estufa a 100°C, durante 10 e 30 minutos, para verificar se o efeito da

temperatura promoveria de algum modo a existência de um só pico. Os resultados estão representados na Figura A. 8.

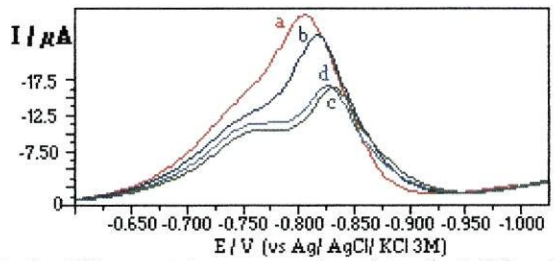


Figura A. 8 - Estudo do tiossulfato de sódio **a quente** como agente redutor de As(V) a As(III) em meio HCl 1 mol/L e 45 ppm Cu(II), sobre uma solução 80 ppb de As(V). Concentração de $S_2O_3^{2-}$ em mmol/L: a) 0,80 e 10 min de aquecimento; b) 1,6 e 10 min de aquecimento; c) 0,80 e 30 min de aquecimento; d) 1,6 e 30 min de aquecimento.

Como se pode observar, continuam a surgir os dois picos, havendo uma diminuição na intensidade do pico de potencial mais negativo com o aumento do tempo de aquecimento, pelo que será de excluir o passo de aquecimento no procedimento de redução do As(V) com o $S_2O_3^{2-}$.

ANEXO 3. Optimização das concentrações de Cu(II) e de $S_2O_3^{2-}$ e do tempo de acumulação

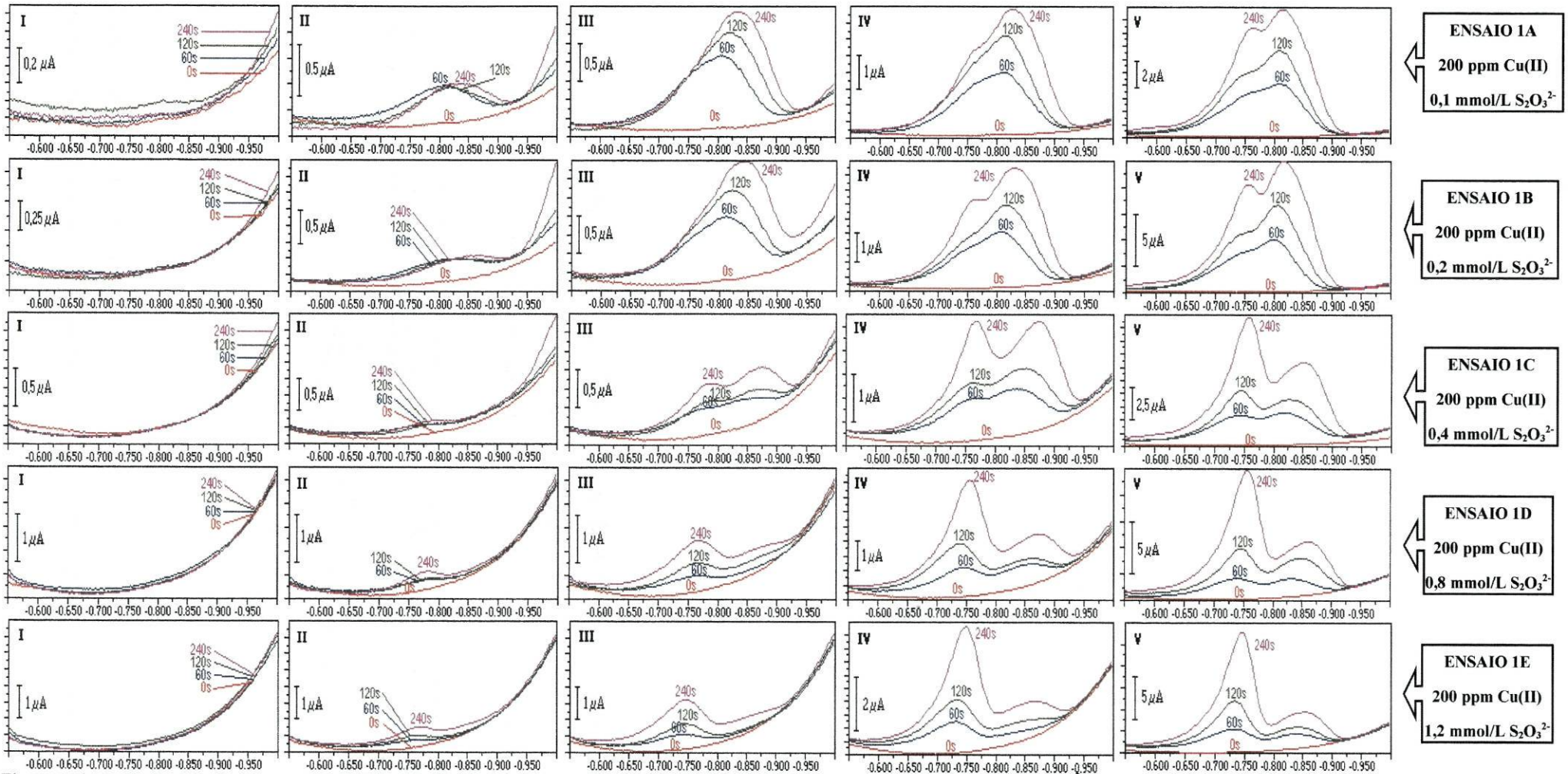


Figura A. 9 – Voltamogramas (E vs Ag/ AgCl/ KCl 3 mol/L) em meio HCl 1 mol/L, para diferentes concentrações de Cu(II) e de redutor $S_2O_3^{2-}$ no meio, para cinco concentrações de **As(V)**, em ppb: **I**) 0; **II**) 2; **III**) 5; **IV**) 10; **V**) 20. Os tempos de acumulação testados (0, 60, 120 e 240 s) encontram-se assinalados nos voltamogramas. **Ensaio 1A a 1E**: 200 ppm Cu(II) e 0,10; 0,20; 0,40 e 1,2 mmol/L de $S_2O_3^{2}$.

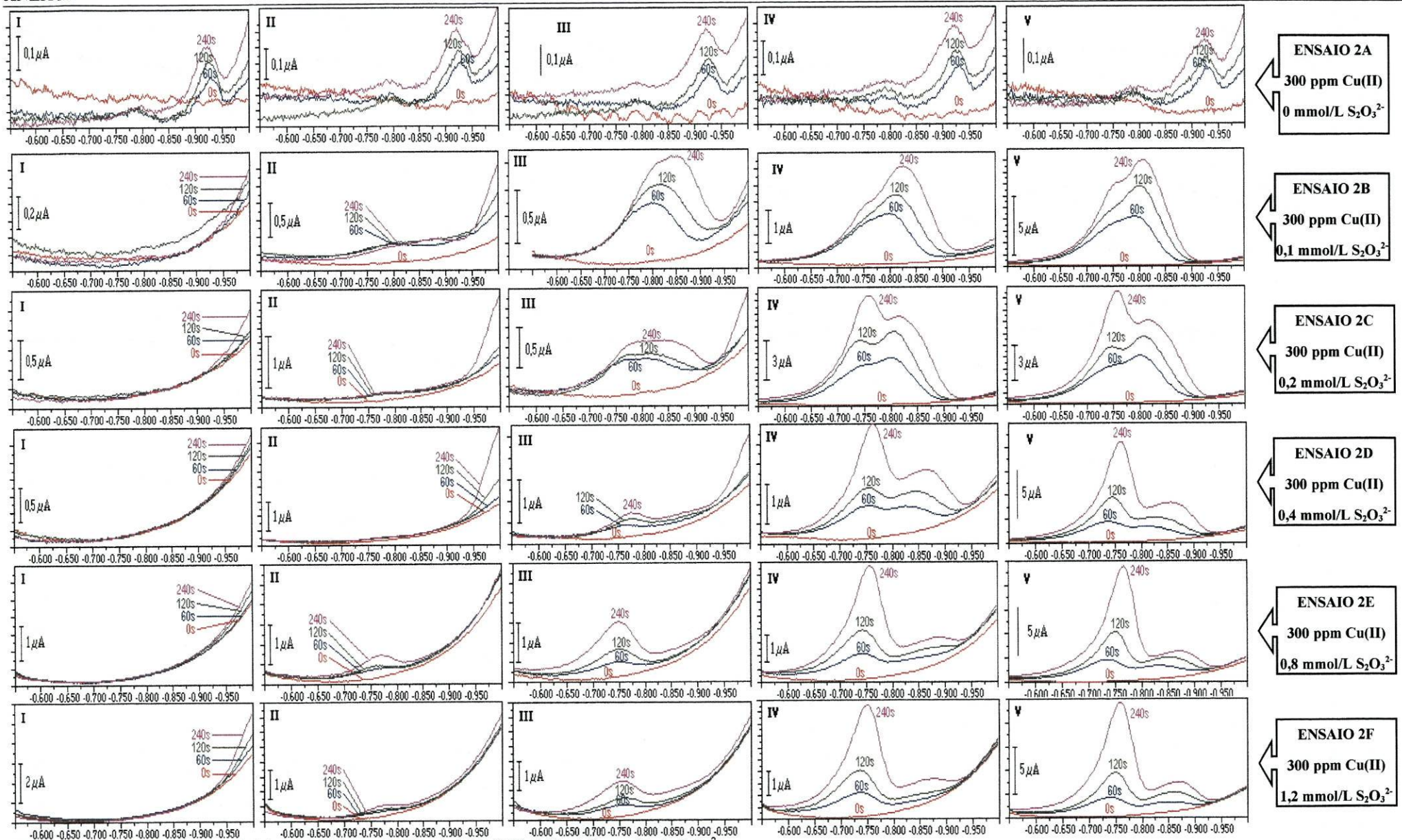


Figura A. 9 – Continuação: **Ensaio 2A a 2F**: 300 ppm Cu(II) e 0; 0,10; 0,20; 0,40 e 1,2 mmol/L de $S_2O_3^{2-}$.

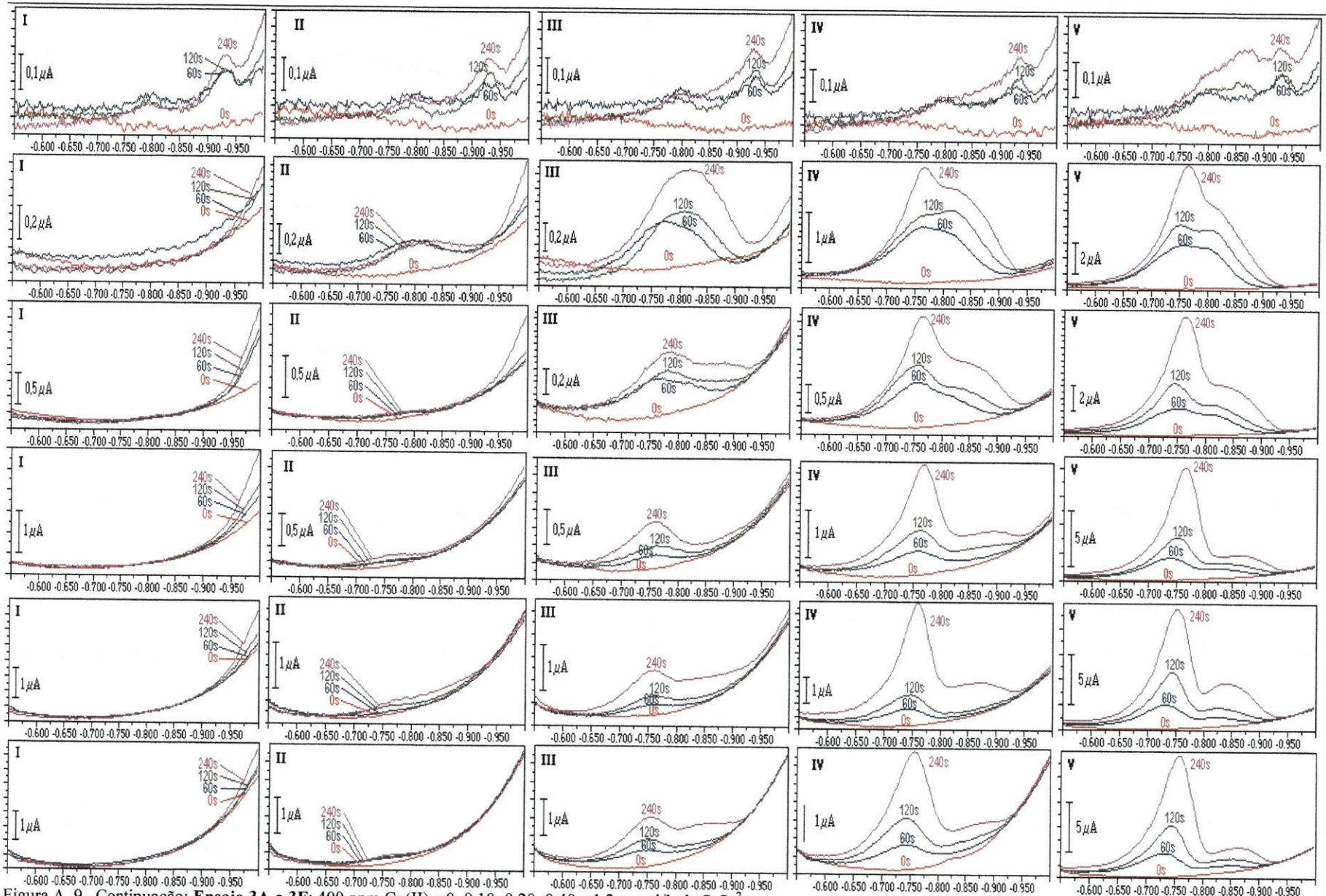


Figura A. 9– Continuação: **Ensaio 3A a 3F**: 400 ppm Cu(II) e 0; 0,10; 0,20; 0,40 e 1,2 mmol/L de $S_2O_3^{2-}$.

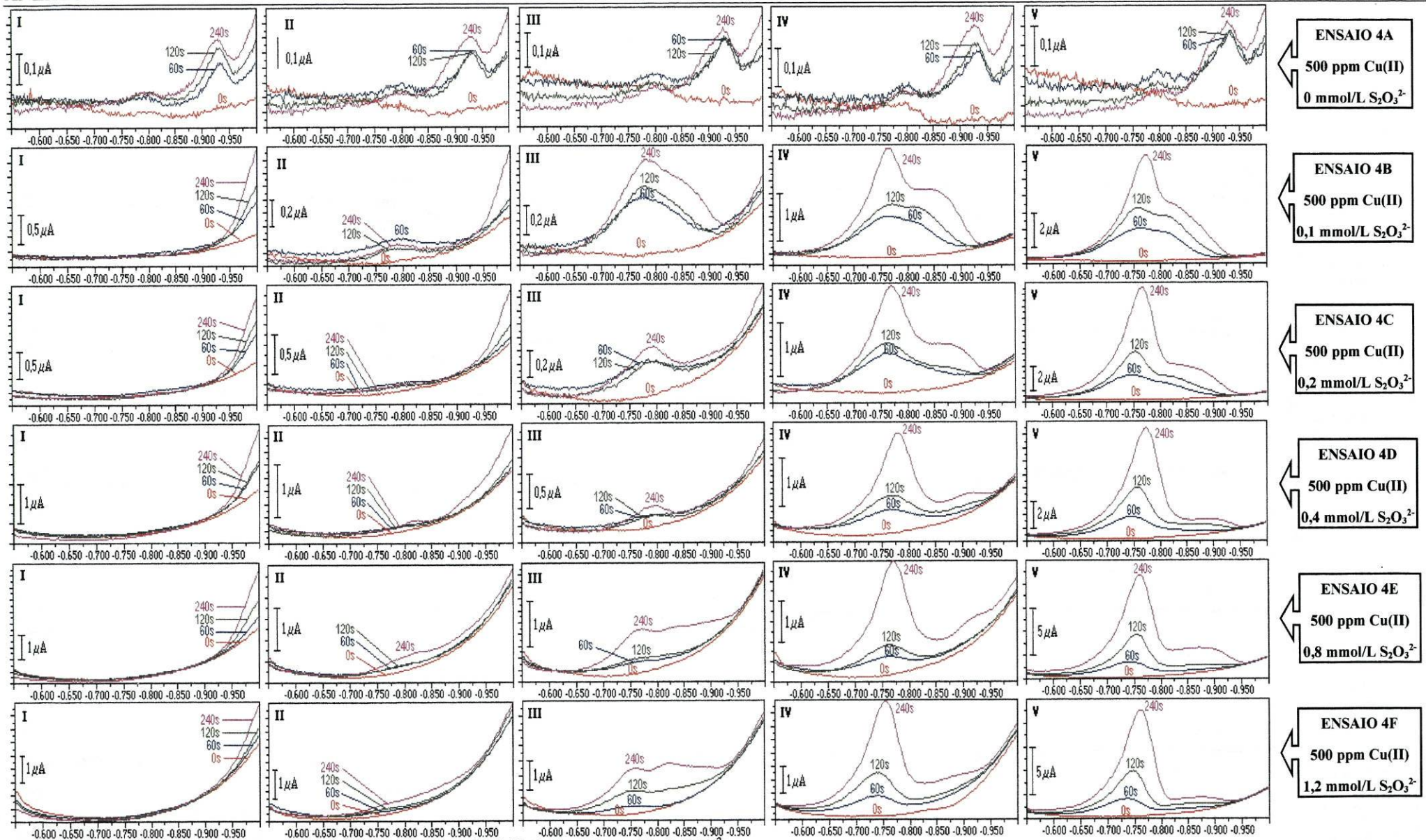


Figura A. 9– Continuação: **Ensaio 4A a 4F**: 500 ppm Cu(II) e 0; 0,10; 0,20; 0,40 e 1,2 mmol/L de $S_2O_3^{2-}$.

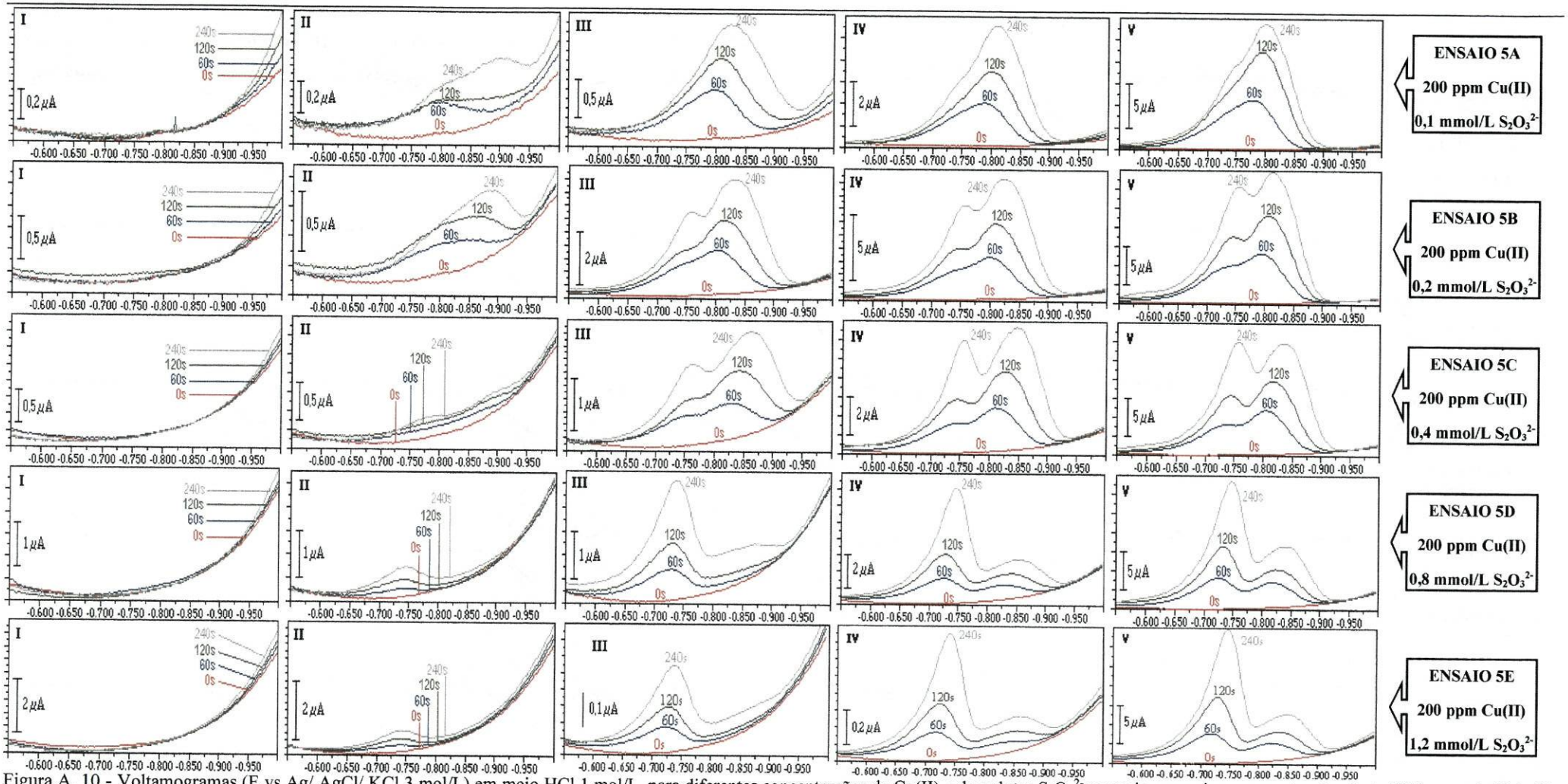


Figura A. 10 - Voltamogramas (E vs Ag/ AgCl/ KCl 3 mol/L) em meio HCl 1 mol/L, para diferentes concentrações de Cu(II) e de redutor $S_2O_3^{2-}$ no meio, para cinco concentrações de **As(III)**, em ppb: **I**) 0; **II**) 2; **III**) 5; **IV**) 10; **V**) 20. Os tempos de acumulação testados (0, 60, 120 e 240 s) encontram-se assinalados nos voltamogramas. **Ensaio 5A a 5E**: 200 ppm Cu(II) e 0,10; 0,20; 0,40 e 1,2 mmol/L de $S_2O_3^{2-}$.

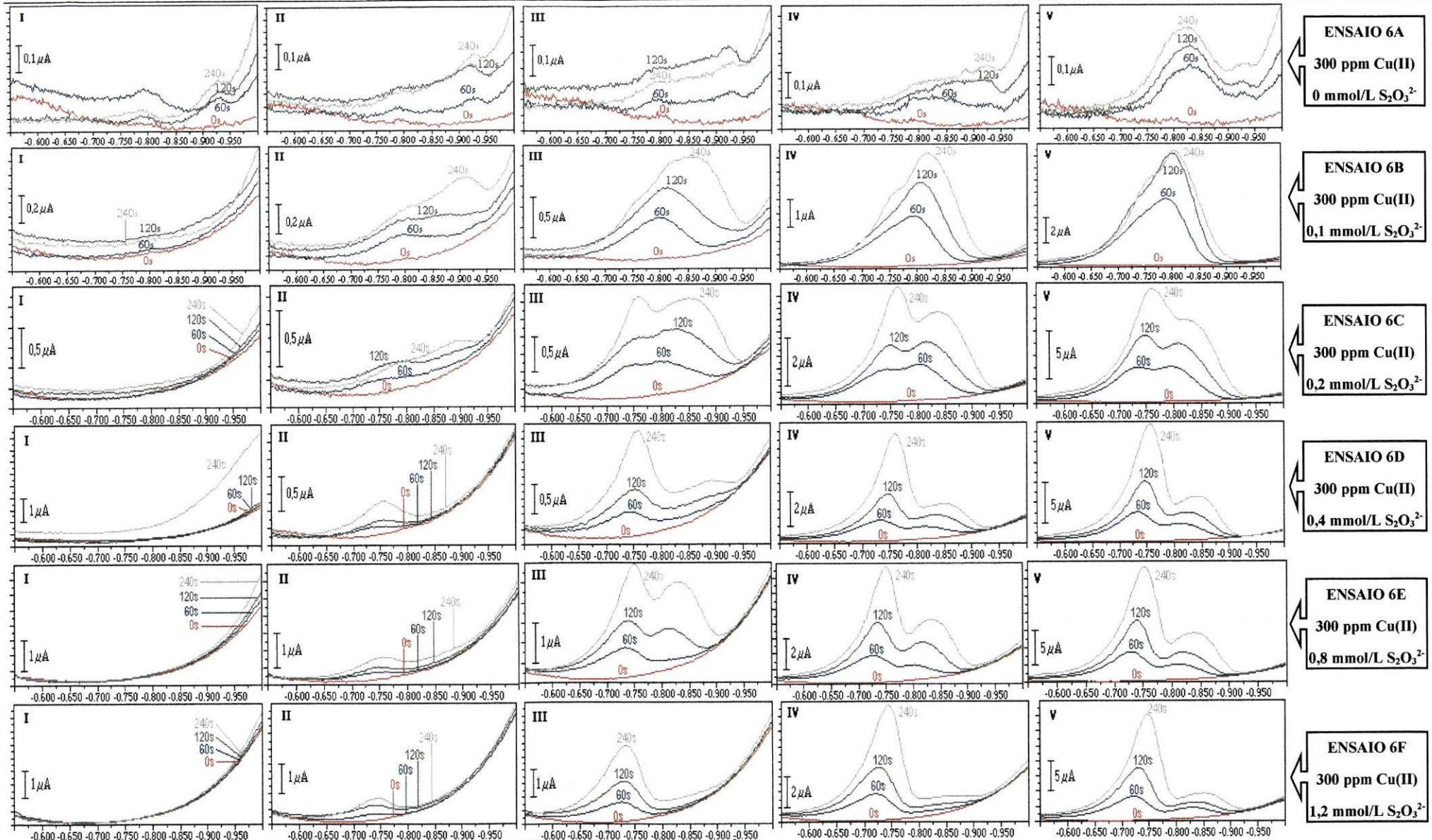


Figura A. 10 – Continuação: **Ensaio 6A a 6F**: 300 ppm Cu(II) e 0; 0,10; 0,20; 0,40 e 1,2 mmol/L de $S_2O_3^{2}$

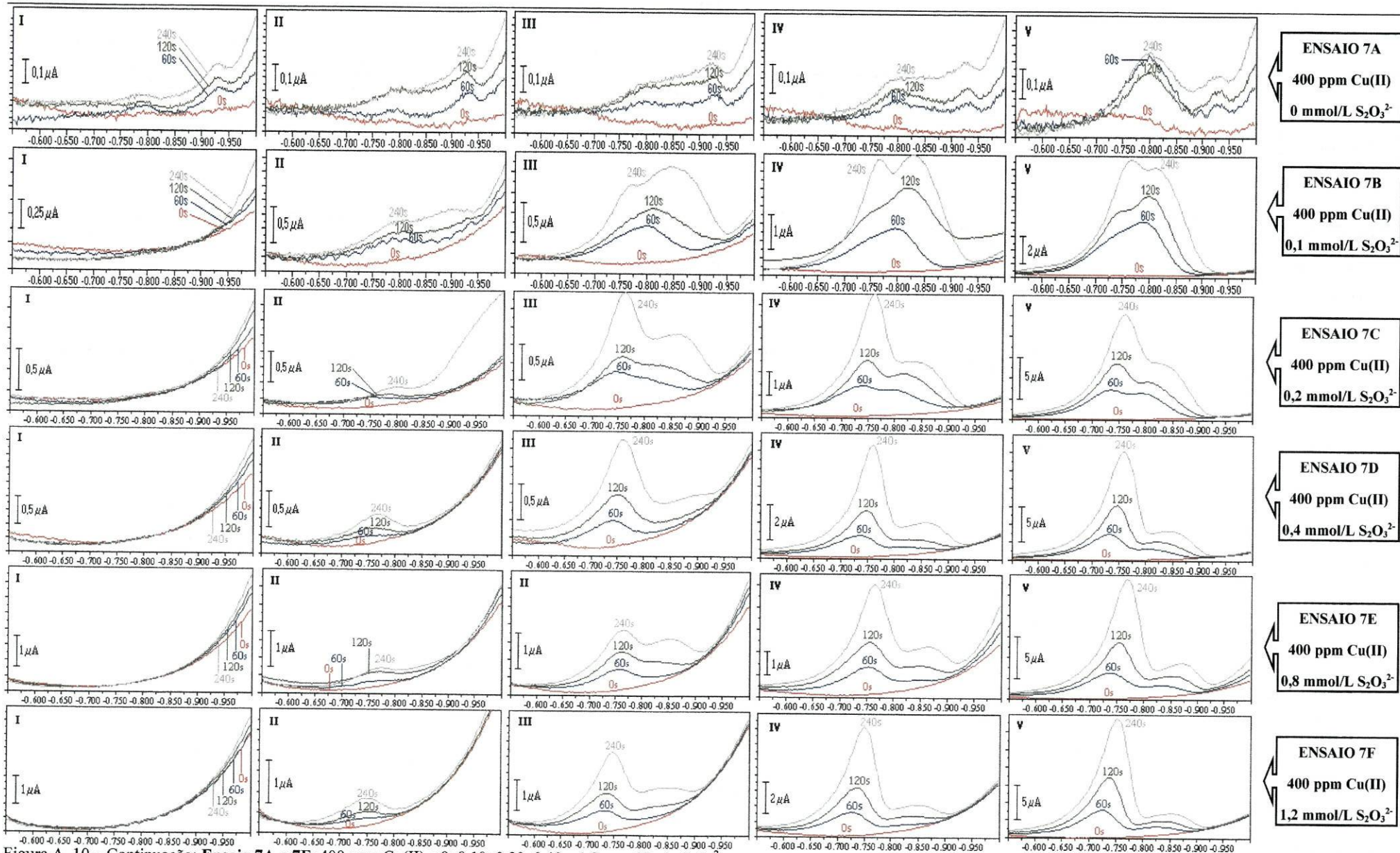


Figura A. 10 – Continuação: **Ensaio 7A a 7F**: 400 ppm Cu(II) e 0; 0,10; 0,20; 0,40 e 1,2 mmol/L de $S_2O_3^{2-}$.

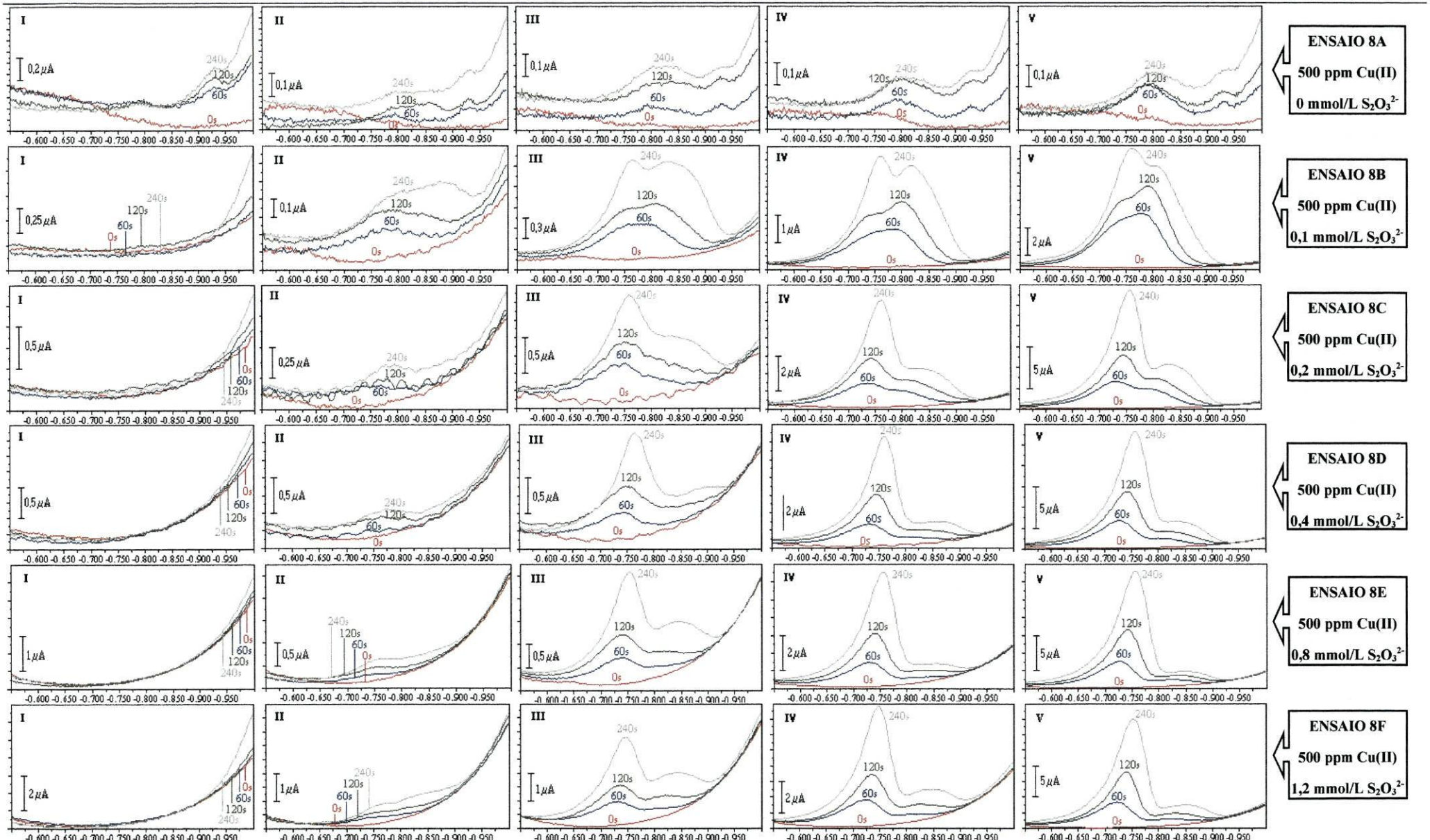


Figura A. 10 – Continuação: **Ensaio 8A a 8F**: 500 ppm Cu(II) e 0; 0,10; 0,20; 0,40 e 1,2 mmol/L de $S_2O_3^{2-}$.

ANEXO 4. Parâmetros de pico relativos aos voltamogramas dos ensaios do ANEXO 3

Tabela A. 1 - Parâmetros de pico para as soluções de As(V) referentes à Figura A. 9 do ANEXO 3.

Ensaio	t_{ac} / s / ppb As(V)	0		60		120		240	
		E_{p1}/mV	$-I_{p1}$/ µA	E_{p1}/mV	$-I_{p1}$/ µA	E_{p1}/mV	$-I_{p1}$/ µA	E_{p1}/mV	$-I_{p1}$/ µA
1 A 200 ppm Cu(II) 0,1mmol/L $S_2O_3^{2-}$	0	#	#	#	#	#	#	#	#
	2	#	#	-806	0,240	-810	0,238	-818	0,266
	5	#	#	-808	0,838	-822	1,134	-834	1,376
	10	#	#	-810	1,730	-816	2,818	-828	3,590
	20	#	#	-810	3,841	-810	6,334	-816	9,267
1 B 200 ppm Cu(II) 0,2mmol/L $S_2O_3^{2-}$	0	#	#	#	#	#	#	#	#
	2	#	#	-808	0,141	-808	0,148	-847	0,141
	5	#	#	-812	0,622	-818	0,934	-842	1,162
	10	#	#	-806	1,700	-814	2,607	-832	3,799
	20	#	#	-800	4,698	-808	7,880	-818	11,76
1 C 200 ppm Cu(II) 0,4mmol/L $S_2O_3^{2-}$	0	#	#	#	#	#	#	#	#
	2	#	#	-770	0,0384	-770	0,0372	-776	0,0584
	5	#	#	-766	0,0596	-768	0,0997	-842	1,162
	10	#	#	-752	0,163	-762	0,768	-768	1,993
	20	#	#	-746	1,732	-746	3,616	-758	8,887
1 D 200 ppm Cu(II) 0,8mmol/L $S_2O_3^{2-}$	0	#	#	#	#	#	#	#	#
	2	#	#	-768	0,0520	-778	0,0866	-774	0,174
	5	#	#	-766	0,119	-760	0,256	-766	0,488
	10	#	#	-744	0,449	-734	1,172	-756	3,074
	20	#	#	-736	1,367	-744	3,946	-756	11,12
1 E 200 ppm Cu(II) 1,2mmol/L $S_2O_3^{2-}$	0	#	#	#	#	#	#	#	#
	2	#	#	-752	0,0516	-760	0,131	-766	0,235
	5	#	#	-736	0,187	-742	0,456	-746	0,905
	10	#	#	-730	0,669	-730	1,190	-748	3,729
	20	#	#	-730	1,777	-732	4,910	-746	12,45
2 A 300 ppm Cu(II) 0 mmol/L $S_2O_3^{2-}$	0	#	#	#	#	#	#	#	#
	2	#	#	#	#	#	#	#	#
	5	#	#	#	#	#	#	#	#
	10	#	#	#	#	#	#	#	#
	20	#	#	#	#	#	#	#	#
2 B 300 ppm Cu(II) 0,1mmol/L $S_2O_3^{2-}$	0	#	#	#	#	#	#	#	#
	2	#	#	-794	0,0826	-792	0,0472	-784	0,0201
	5	#	#	-798	0,405	-806	0,511	-840	0,718
	10	#	#	-800	1,326	-812	1,863	-826	2,656
	20	#	#	-790	3,922	-802	6,507	-808	8,653
2 C 300 ppm Cu(II) 0,2mmol/L $S_2O_3^{2-}$	0	#	#	#	#	#	#	#	#
	2	#	#	-776	0,0399	-780	0,0289	-780	0,0302
	5	#	#	-764	0,259	-772	0,347	-792	0,438
	10	#	#	-800	3,241	-732	1,252	-758	7,648
	20	#	#	-802	3,635	-738	1,083	-758	8,899
2 D 300 ppm Cu(II) 0,4mmol/L $S_2O_3^{2-}$	0	#	#	#	#	#	#	#	#
	2	#	#	-754	0,0186	-772	0,0190	#	#
	5	#	#	-756	0,102	-776	0,191	-774	0,265
	10	#	#	-748	0,487	-750	0,857	-762	2,364
	20	#	#	-736	1,705	-744	4,078	-760	9,689
2 E 300 ppm Cu(II) 0,8mmol/L $S_2O_3^{2-}$	0	#	#	#	#	#	#	#	#
	2	#	#	-758	0,0464	-760	0,137	-768	0,290
	5	#	#	-740	0,163	-746	0,426	-746	0,927
	10	#	#	-740	0,4779	-740	1,134	-756	3,396
	20	#	#	-732	1,567	-748	4,295	-766	10,73
2 F 300 ppm Cu(II) 1,2mmol/L $S_2O_3^{2-}$	0	#	#	#	#	#	#	#	#
	2	#	#	-760	0,0139	-780	0,0527	-768	0,1202
	5	#	#	-750	0,146	-754	0,294	-754	0,663
	10	#	#	-730	0,598	-734	1,353	-748	3,731
	20	#	#	-740	1,252	-750	3,702	-758	10,69

- pico inexistente ou não mensurável

Tabela A. 1 – Continuação.

Ensaio	t_{ac} / s ppb As(V)	0		60		120		240	
		E_{p1}/mV	$-I_{p1}$/ μA	E_{p1}/mV	$-I_{p1}$/ μA	E_{p1}/mV	$-I_{p1}$/ μA	E_{p1}/mV	$-I_{p1}$/ μA
3 A 400 ppm Cu(II) 0 mmol/L $S_2O_3^{2-}$	0	#	#	#	#	#	#	#	#
	2	#	#	#	#	#	#	#	#
	5	#	#	#	#	#	#	#	#
	10	#	#	#	#	#	#	#	#
	20	#	#	#	#	#	#	#	#
3 B 400 ppm Cu(II) 0,1 mmol/L $S_2O_3^{2-}$	0	#	#	#	#	#	#	#	#
	2	#	#	-796	0,113	-806	0,115	-800	0,104
	5	#	#	-772	0,336	-808	0,398	-808	0,589
	10	#	#	-768	0,932	-812	1,194	-766	2,075
	20	#	#	-758	2,612	-750	3,793	-766	7,418
3 C 400 ppm Cu(II) 0,2 mmol/L $S_2O_3^{2}$	0	#	#	#	#	#	#	#	#
	2	#	#	-772	0,0345	-768	0,0301	#	#
	5	#	#	-754	0,145	-778	0,190	-780	0,229
	10	#	#	-756	0,623	-754	0,892	-766	1,686
	20	#	#	-750	1,904	-746	3,672	-766	8,895
3 D 400 ppm Cu(II) 0,4 mmol/L $S_2O_3^{2}$	0	#	#	#	#	#	#	#	#
	2	#	#	#	#	-730	0,0294	-766	0,0625
	5	#	#	-756	0,0771	-764	0,157	-756	0,417
	10	#	#	-760	0,251	-762	0,555	-768	1,781
	20	#	#	-738	1,532	-752	3,229	-766	9,187
3 E 400 ppm Cu(II) 0,8 mmol/L $S_2O_3^{2}$	0	#	#	#	#	#	#	#	#
	2	#	#	#	#	-766	0,0377	-768	0,0911
	5	#	#	-750	0,100	-762	0,199	-754	0,447
	10	#	#	-744	0,394	-748	0,809	-760	3,876
	20	#	#	-732	1,802	-744	4,794	-752	10,78
3 F 400 ppm Cu(II) 1,2 mmol/L $S_2O_3^{2}$	0	#	#	#	#	#	#	#	#
	2	#	#	#	#	-738	0,0168	-758	0,0820
	5	#	#	-740	0,159	-748	0,340	-752	0,692
	10	#	#	-736	0,355	-744	0,908	-758	2,411
	20	#	#	-730	1,567	-744	4,163	-758	10,58
4 A 500 ppm Cu(II) 0 mmol/L $S_2O_3^{2}$	0	#	#	#	#	#	#	#	#
	2	#	#	#	#	#	#	#	#
	5	#	#	#	#	#	#	#	#
	10	#	#	#	#	#	#	#	#
	20	#	#	#	#	#	#	#	#
4 B 500 ppm Cu(II) 0,1 mmol/L $S_2O_3^{2}$	0	#	#	#	#	#	#	#	#
	2	#	#	-800	0,0825	-784	0,0513	-790	0,0692
	5	#	#	-772	0,268	-780	0,380	-782	0,524
	10	#	#	-768	0,681	-770	0,969	-764	2,054
	20	#	#	-760	1,748	-758	2,917	-772	6,087
4 C 500 ppm Cu(II) 0,2 mmol/L $S_2O_3^{2}$	0	#	#	#	#	#	#	#	#
	2	#	#	-802	0,0259	-804	0,0176	-796	0,022
	5	#	#	-784	0,099	-800	0,132	-786	0,204
	10	#	#	-754	0,498	-760	0,749	-768	1,748
	20	#	#	-746	1,811	-752	3,763	-766	8,884
4 D 500 ppm Cu(II) 0,4 mmol/L $S_2O_3^{2}$	0	#	#	#	#	#	#	#	#
	2	#	#	#	#	-804	0,0294	-816	0,073
	5	#	#	-764	0,0531	-794	0,0971	-790	0,175
	10	#	#	-764	0,263	-766	0,484	-780	1,614
	20	#	#	-744	1,264	-756	3,325	-772	7,654
4 E 500 ppm Cu(II) 0,8 mmol/L $S_2O_3^{2}$	0	#	#	#	#	#	#	#	#
	2	#	#	#	#	-808	0,0162	-826	0,0666
	5	#	#	-752	0,0400	-756	0,0740	-756	0,275
	10	#	#	-754	0,174	-758	0,433	-770	2,187
	20	#	#	-738	1,130	-754	3,734	-760	9,632
4 F 500 ppm Cu(II) 1,2 mmol/L $S_2O_3^{2}$	0	#	#	#	#	#	#	#	#
	2	#	#	#	#	-754	0,0269	-766	0,0223
	5	#	#	-744	0,113	-744	0,248	-754	0,759
	10	#	#	-738	0,428	-736	1,134	-754	3,387
	20	#	#	-732	1,314	-752	3,763	-760	9,924

Tabela A. 2 – Parâmetros de pico para as soluções de As(III) referentes à Figura A. 10 do ANEXO 3.

Ensaio	t_{ac}/ s / ppb As(III)	0		60		120		240	
		E_{p1}/mV	$-I_{p1}$/ µA	E_{p1}/mV	$-I_{p1}$/ µA	E_{p1}/mV	$-I_{p1}$/ µA	E_{p1}/mV	$-I_{p1}$/ µA
5 A 200 ppm Cu(II) 0,1 mmol/L $S_2O_3^{2-}$	0	#	#	#	#	#	#	#	#
	2	#	#	-786	0,0937	-792	0,0609	-814	0,118
	5	#	#	-802	0,525	-806	0,845	-824	1,206
	10	#	#	-790	1,848	-798	3,215	-812	5,219
	20	#	#	-780	5,483	-796	10,89	-800	17,50
5 B 200 ppm Cu(II) 0,2 mmol/L $S_2O_3^{2-}$	0	#	#	#	#	#	#	#	#
	2	#	#	-796	0,114	-818	0,201	-881	0,346
	5	#	#	-804	1,494	-816	2,521	-832	3,932
	10	#	#	-798	2,956	-810	5,409	-824	8,762
	20	#	#	-794	6,269	-806	11,22	-814	16,53
5 C 200 ppm Cu(II) 0,4 mmol/L $S_2O_3^{2-}$	0	#	#	#	#	#	#	#	#
	2	#	#	#	#	#	#	-709	0,008
	5	#	#	-752	0,299	#	#	-758	1,098
	10	#	#	#	#	-746	2,273	-756	5,313
	20	#	#	#	#	-744	7,253	-758	13,83
5 D 200 ppm Cu(II) 0,8 mmol/L $S_2O_3^{2-}$	0	#	#	#	#	#	#	#	#
	2	#	#	-740	0,729	-736	0,190	-744	0,349
	5	#	#	-730	0,408	-730	0,808	-736	1,741
	10	#	#	-723	1,024	-728	2,304	-746	6,149
	20	#	#	-724	3,362	-732	7,259	-748	15,42
5 E 200 ppm Cu(II) 1,2 mmol/L $S_2O_3^{2-}$	0	#	#	#	#	#	#	#	#
	2	#	#	-732	0,0753	-738	0,195	-740	0,361
	5	#	#	-724	0,477	-726	0,952	-736	1,927
	10	#	#	-717	1,087	-723	2,392	-742	6,178
	20	#	#	-717	2,955	-728	7,316	-746	15,65
6 A 300 ppm Cu(II) 0 mmol/L $S_2O_3^{2-}$	0	#	#	-792	0,0540	-800	0,0338	-782	0,0376
	2	#	#	-786	0,0314	-790	0,0292	-794	0,0367
	5	#	#	-786	0,0226	-788	0,0216	-778	0,0242
	10	#	#	-824	0,0616	-796	0,0244	-782	0,0223
	20	#	#	-830	0,122	-830	0,185	-808	0,196
6 B 300 ppm Cu(II) 0,1 mmol/L $S_2O_3^{2-}$	0	#	#	#	#	#	#	#	#
	2	#	#	-798	0,0603	-786	0,0634	-810	0,0472
	5	#	#	-796	0,399	-812	0,611	-845	0,913
	10	#	#	-796	1,671	-806	2,772	-820	3,793
	20	#	#	-788	5,257	-800	8,790	-804	8,880
6 C 300 ppm Cu(II) 0,2 mmol/L $S_2O_3^{2-}$	0	#	#	#	#	#	#	#	#
	2	#	#	-754	0,0328	-744	0,0677	-778	0,0330
	5	#	#	-748	0,307	#	#	-758	1,127
	10	#	#	#	#	-746	2,029	-762	4,258
	20	#	#	-734	3,298	-748	6,393	-760	11,11
6 D 300 ppm Cu(II) 0,4 mmol/L $S_2O_3^{2-}$	0	#	#	#	#	#	#	#	#
	2	#	#	-734	0,0538	-756	0,103	-758	0,300
	5	#	#	-740	0,193	-744	0,409	-756	1,206
	10	#	#	-730	0,888	-744	2,289	-760	5,615
	20	#	#	-732	3,237	-746	6,904	-756	13,78
6 E 300 ppm Cu(II) 0,8 mmol/L $S_2O_3^{2-}$	0	#	#	#	#	#	#	#	#
	2	#	#	-738	0,0779	-742	0,164	-746	0,274
	5	#	#	-732	0,419	-736	0,961	-750	2,204
	10	#	#	-726	1,334	-734	3,338	-748	6,786
	20	#	#	-728	3,646	-740	8,028	-752	15,33
6 F 300 ppm Cu(II) 1,2 mmol/L $S_2O_3^{2-}$	0	#	#	#	#	#	#	#	#
	2	#	#	-732	0,0739	-736	0,208	-744	0,408
	5	#	#	-724	0,466	-732	1,066	-732	2,184
	10	#	#	-721	1,293	-724	2,788	-744	6,460
	20	#	#	-721	3,145	-730	7,563	-746	16,08

- pico inexistente ou não mensurável

Tabela A. 2 – Continuação.

Ensaio	t_{ac} / s ppb As(III)	0		60		120		240	
		E_{p1}/mV	$-I_{p1}$/ μA	E_{p1}/mV	$-I_{p1}$/ μA	E_{p1}/mV	$-I_{p1}$/ μA	E_{p1}/mV	$-I_{p1}$/ μA
7 A 400 ppm Cu(II) 0 mmol/L $S_2O_3^{2-}$	0	#	#	-792	0,0280	-804	0,0245	-784	0,0246
	2	#	#	-796	0,0262	-784	0,0339	-796	0,0262
	5	#	#	-794	0,0249	-788	0,0246	-784	0,0205
	10	#	#	-790	0,0477	-796	0,0702	-784	0,0421
	20	#	#	-798	0,206	-802	0,1403	-792	0,172
7 B 400 ppm Cu(II) 0,1 mmol/L $S_2O_3^{2-}$	0	#	#	#	#	#	#	#	#
	2	#	#	-788	0,0780	-788	0,0521	-790	0,0582
	5	#	#	-796	0,349	-808	0,483	#	#
	10	#	#	-794	1,126	-816	1,635	-768	3,026
	20	#	#	-788	3,891	-798	5,668	-766	8,15
7 C 400 ppm Cu(II) 0,2 mmol/L $S_2O_3^{2-}$	0	#	#	#	#	#	#	#	#
	2	#	#	-746	0,0605	-768	0,0717	-790	0,0725
	5	#	#	-746	0,315	-758	0,508	-762	1,320
	10	#	#	-738	1,002	-748	2,147	-762	4,974
	20	#	#	-736	3,271	-748	6,306	-760	12,01
7 D 400 ppm Cu(II) 0,4 mmol/L $S_2O_3^{2-}$	0	#	#	#	#	#	#	#	#
	2	#	#	-734	0,0373	-752	0,0861	-764	0,247
	5	#	#	-742	0,222	-752	0,476	-760	1,028
	10	#	#	-736	0,869	-748	2,147	-760	5,603
	20	#	#	-732	3,219	-746	7,028	-760	14,17
7 E 400 ppm Cu(II) 0,8 mmol/L $S_2O_3^{2-}$	0	#	#	#	#	#	#	#	#
	2	#	#	-746	0,0567	-764	0,144	-762	0,215
	5	#	#	-754	0,328	-760	0,646	-762	1,062
	10	#	#	-750	0,759	-754	1,631	-764	3,910
	20	#	#	-736	2,499	-754	5,779	-768	12,92
7 F 400 ppm Cu(II) 1,2 mmol/L $S_2O_3^{2-}$	0	#	#	#	#	#	#	#	#
	2	#	#	-732	0,0301	-744	0,152	-744	0,377
	5	#	#	-728	0,359	-736	0,688	-746	1,767
	10	#	#	-724	1,001	-736	2,310	-750	5,960
	20	#	#	-788	3,891	-738	7,460	-752	15,45
8 A 500 ppm Cu(II) 0 mmol/L $S_2O_3^{2-}$	0	#	#	-798	0,0355	-790	0,0240	-784	0,0296
	2	#	#	-794	0,0353	-788	0,0527	-794	0,0256
	5	#	#	-792	0,0525	-790	0,0543	-802	0,0954
	10	#	#	-796	0,0849	-794	0,0871	-790	0,0920
	20	#	#	-786	0,139	-784	0,116	-788	0,109
8 B 500 ppm Cu(II) 0,1 mmol/L $S_2O_3^{2-}$	0	#	#	#	#	#	#	#	#
	2	#	#	-744	0,0742	-772	0,108	#	#
	5	#	#	-756	0,333	#	#	-762	1,011
	10	#	#	-788	1,260	#	#	-760	3,788
	20	#	#	-778	3,774	#	#	-762	8,261
8 C 500 ppm Cu(II) 0,2 mmol/L $S_2O_3^{2-}$	0	#	#	#	#	#	#	#	#
	2	#	#	-726	0,0392	-764	0,111	-778	0,109
	5	#	#	-752	0,340	-748	0,552	-758	1,161
	10	#	#	-736	1,126	-740	2,371	-760	5,601
	20	#	#	-730	2,959	-744	5,926	-756	13,50
8 D 500 ppm Cu(II) 0,4 mmol/L $S_2O_3^{2-}$	0	#	#	#	#	#	#	#	#
	2	#	#	#	#	-762	0,118	-776	0,128
	5	#	#	-746	0,213	-746	0,382	-762	1,058
	10	#	#	-728	0,946	-746	2,452	-760	5,586
	20	#	#	-726	2,907	-742	6,230	-756	13,24
8 E 500 ppm Cu(II) 0,8 mmol/L $S_2O_3^{2-}$	0	#	#	#	#	#	#	#	#
	2	#	#	-798	0,0091	-744	0,0948	-748	0,115
	5	#	#	-736	0,273	-734	0,634	-754	1,795
	10	#	#	-730	0,958	-738	2,387	-756	5,644
	20	#	#	-726	3,110	-742	7,335	-756	15,23
8 F 500 ppm Cu(II) 1,2 mmol/L $S_2O_3^{2-}$	0	#	#	#	#	#	#	#	#
	2	#	#	-742	0,0471	-742	0,0636	-756	0,126
	5	#	#	-732	0,409	-732	0,834	-746	2,245
	10	#	#	-721	1,139	-734	2,525	-748	6,577
	20	#	#	-723	3,224	-738	7,799	-752	15,88

ANEXO 5. Estudo de interferentes no método de determinação do As(total)

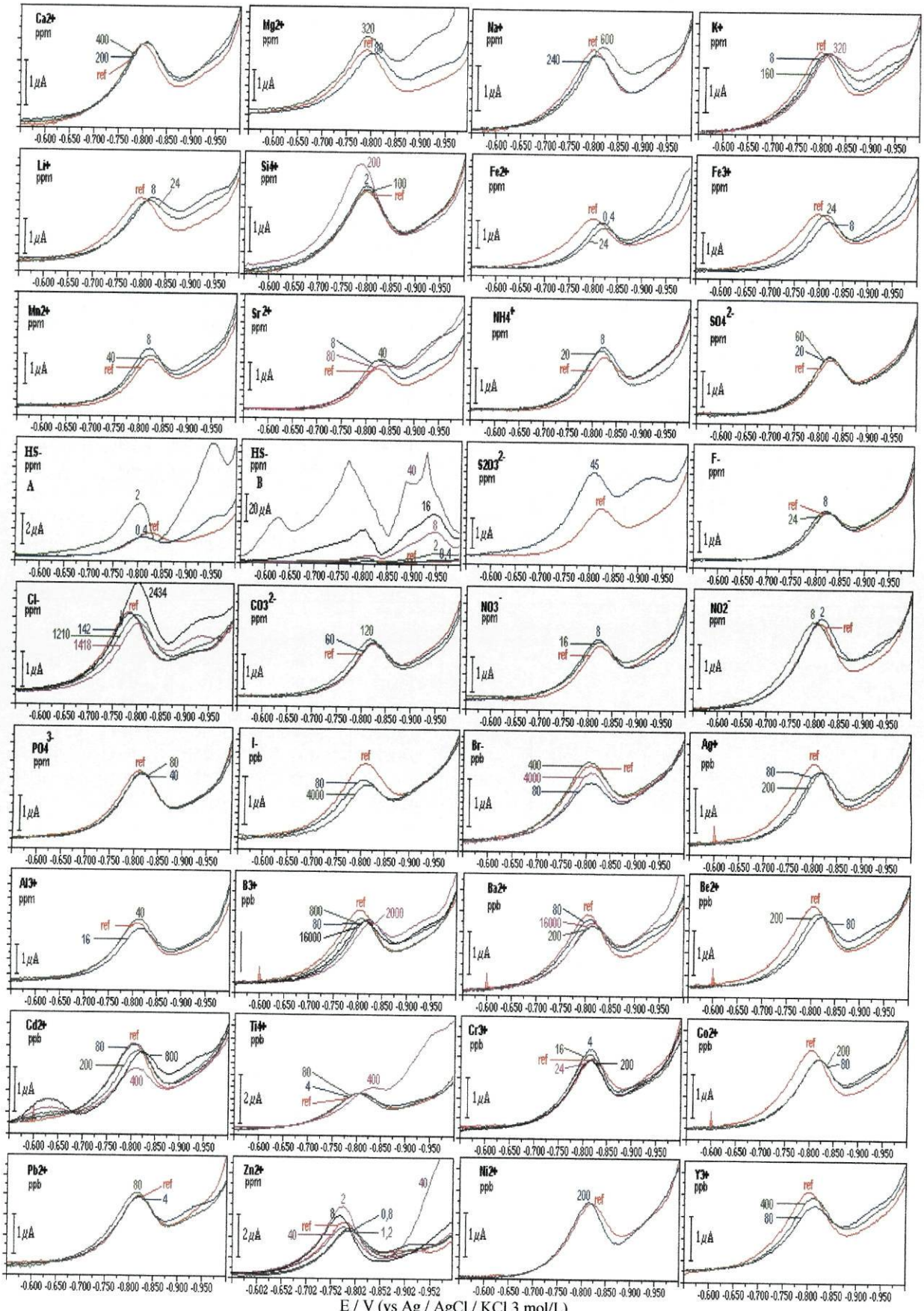


Figura A. 11 – Estudo das possíveis interferências por parte de algumas espécies que constituem a matriz maioritária e vestigiária das águas naturais sobre o pico de uma solução 8 ppb de As(V) em meio HCl 1 mol/L, $S_2O_3^{2-}$ 3,2 mmol/L e 300 ppm de Cu(II) (composição da solução de referência designada por *ref* nos voltamogramas). As espécies e suas concentrações em estudo estão assinaladas nos respectivos voltamogramas.

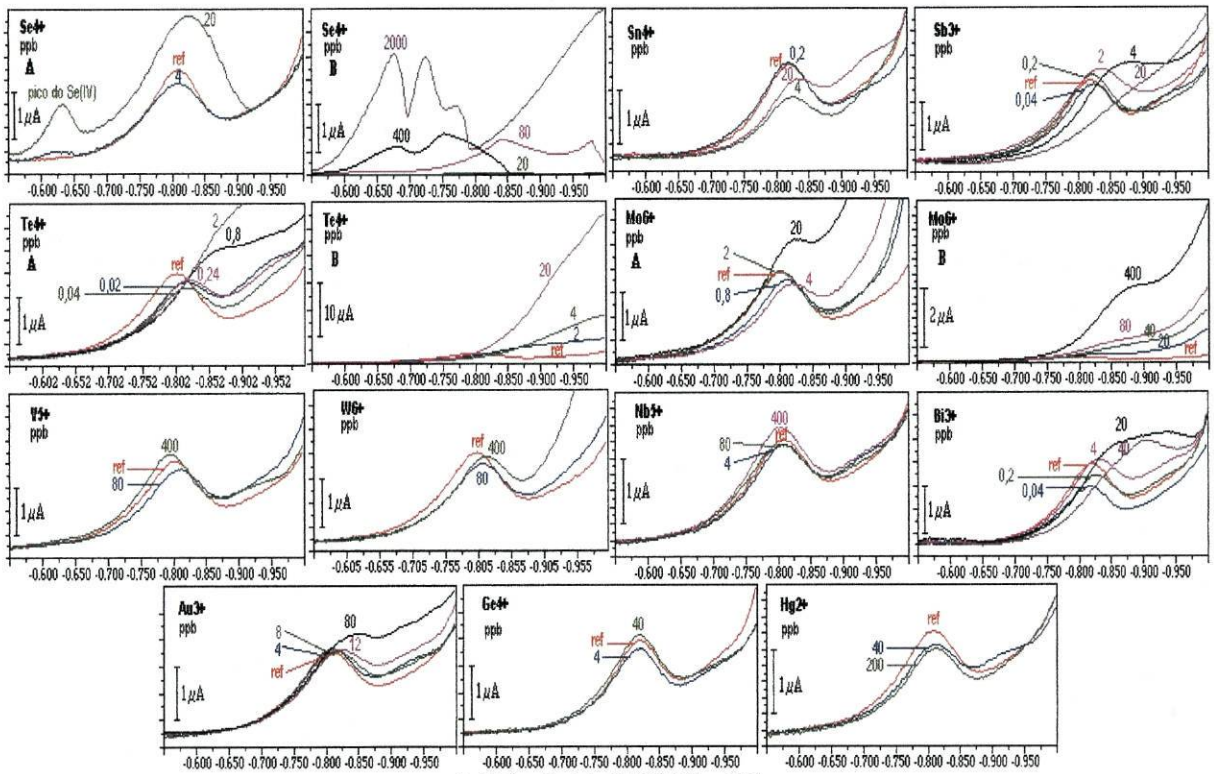


Figura A. 11 – Continuação.

ANEXO 6. Ensaios preliminares sobre águas naturais do tipo de Nascente Lisas, Minerais Gasocarbónicas e Minerais Sulfúreas

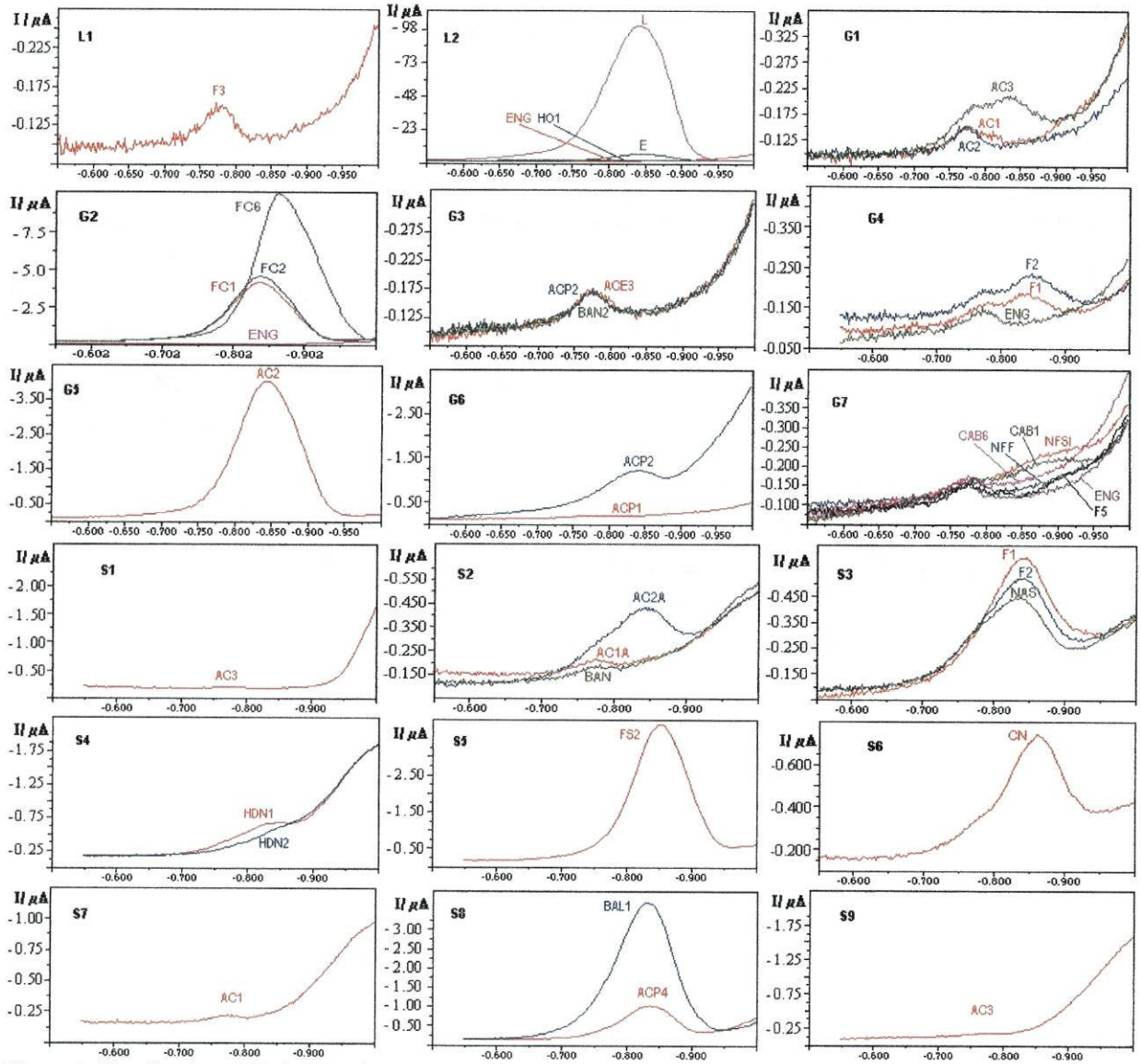


Figura A. 12 – Ensaios preliminares sobre amostras de águas naturais para verificar o modo como os vários tipos de águas reagem às condições químico-instrumentais do método de determinação do As(III).

Todas as amostras aqui apresentadas estão referenciadas através de um código: a) para as águas do tipo lisas o código inicia-se com a letra **L**, seguido de um número sequencial e, depois, a designação do furo ou nascente; para as gasocarbónicas e sulfúreas o procedimento é o mesmo mas o código inicia-se com, respectivamente, **G** e **S**. Os valores de As(III) que constam na Tabela A. 3 são meramente *indicativos* (foram obtidos por comparação enter as I_p das soluções amostra e de uma solução padrão de As(III) que nem sequer foi lida na mesma altura da maioria das amostras). As abreviaturas **BAL**, **BAN**, **CAB**, **NAS**, **F**, **FC**, **AC**, **ACP**, **HDN** e **ENG**, designam os pontos onde a água foi colhida, respectivamente, na torneira do balneário, na torneira da banheira, na torneira da cabina, na nascente, nos furos (identificados pelos proprietários como F, FC, AC, ACP, HDN, etc) e engarrafada (comprada num hipermercado).

Tabela A. 3 – Ensaios preliminares sobre amostras de águas naturais: valores estimados de As(III) (com base na comparação entre I_p da solução amostra e de uma solução padrão de As(III)).

Amostra	Leitura	Toma	Valor estimado de As(III) / ppb
L1 F3	5d após colheita	20 mL amostra	< 0,8
L2 L	no mesmo dia da colheita	20 mL amostra	199
L2 E	no mesmo dia da colheita	20 mL amostra	15
L2 HO1	no mesmo dia da colheita	20 mL amostra	< 0,8
L2 ENG	no mesmo dia da colheita	20 mL amostra	< 0,8 ?
G1 AC1	2d após colheita	20 mL amostra em HCl 0,05 mol/L	0,8
G1 AC2	2d após colheita	20 mL amostra em HCl 0,05 mol/L	0,8
G1 AC3	6d após colheita	20 mL amostra em HCl 0,05 mol/L	1
G2 FC1	7d após colheita	20 mL amostra em HCl 0,05 mol/L	26
G2 FC2	7d após colheita	20 mL amostra em HCl 0,05 mol/L	29
G2 FC6	7d após colheita	20 mL amostra em HCl 0,05 mol/L	67
G2 ENG	no mesmo dia da colheita	20 mL amostra ENGARRAFADA	< 0,8
G3 ACE3	7d após colheita	20 mL amostra em HCl 0,05 mol/L	< 0,8
G3 ACP2	7d após colheita	20 mL amostra em HCl 0,05 mol/L	< 0,8
G3 BAN2	7d após colheita	20 mL amostra em HCl 0,05 mol/L	< 0,8
G4 F1	7d após colheita	20 mL amostra em HCl 0,05 mol/L	1,3
G4 F2	7d após colheita	20 mL amostra em HCl 0,05 mol/L	1,4
G4 ENG	no mesmo dia da colheita	20 mL amostra ENGARRAFADA	< 0,8
G5 AC2	2d após colheita	20 mL amostra em HCl 0,05 mol/L	12
G6 ACP1	2d após colheita	20 mL amostra em HCl 0,05 mol/L	< 0,8
G6 ACP2	2d após colheita	20 mL amostra em HCl 0,05 mol/L	3
G7 NFSI	7d após colheita	20 mL amostra em HCl 0,05 mol/L	1
G7 NFF	7d após colheita	20 mL amostra em HCl 0,05 mol/L	< 0,8
G7 CAB1	7d após colheita	20 mL amostra em HCl 0,05 mol/L	0,8
G7 CAB6	7d após colheita	20 mL amostra em HCl 0,05 mol/L	<0,8
G7 ENG	no mesmo dia da colheita	20 mL amostra em HCl 0,05 mol/L	< 0,8
S1 AC3	no mesmo dia da colheita	20 mL amostra	< 0,8
S2 AC1A	no mesmo dia da colheita	20 mL amostra	< 0,8
S2 AC2A	no mesmo dia da colheita	20 mL amostra	0,8
S2 BAN	no mesmo dia da colheita	20 mL amostra	< 0,8
S3 F1	9d após colheita	20 mL amostra	3
S3 F2	9d após colheita	20 mL amostra	2
S3 NAS	9d após colheita	20 mL amostra	3
S4 HDN1	9d após colheita	20 mL amostra	2 ?
S4 HDN2	9d após colheita	20 mL amostra	1 ?
S5 FS2	9d após colheita	20 mL amostra	24
S6 CN	9d após colheita	20 mL amostra	2
S7 AC1		20 mL amostra	< 0,8
S8 ACP4	9d após colheita	20 mL amostra	20
S8 BAL1	9d após colheita	20 mL amostra	18
S9 AC3	9d após colheita	20 mL amostra	<0,8

ANEXO 7. Método da Regressão Linear na comparação dos métodos analíticos EEO-ICP-GH e SW-CSV para a determinação do As(total)

Tabela A. 4 - Comparação do método SW-CSV com o método EEO-ICP-GH através do método da regressão linear, para As(total) em Águas Naturais.

Código da Amostra	ppb As(total)		$(x_i-m_x)^2$	$(x_i)^2$
	SW-CSV	EEO-ICP-GH		
	x_i	y_i		
L1A1	74,4	74,5	1720,1078	5535,36
L1A2	68,8	72,3	1286,9569	4733,44
L1A3	73,4	71,3	1638,1594	5387,56
L1A4	68,9	69,2	1294,1418	4747,21
L1A5	66,5	68,4	1127,2257	4422,25
L1A6	72,1	68,5	1534,6165	5198,41
L4B	187	194	23738,8535	34969
L5A	47,6	48	215,3316	2265,76
L5C	31,6	32	1,7578	998,56
L5D	40,5	35	57,3682	1640,25
S2	7,5	9,4	646,4722	56,25
S3	2,8	2,1	907,5649	7,84
S4	3,0	3,6	895,5546	9
S8C	1,9	1,8	965,0851	3,4596
S8D	1,8	2,0	970,6850	3,1329
S9B	3,9	6,4	842,4981	15,21
S9C	2,0	2,2	956,4062	4
S10D	4,7	5,1	796,6968	22,09
S11B	7,1	6,7	666,9729	50,41
S12B	5,7	5,6	741,2452	32,49
S14A1	3,9	4,6	842,4981	15,21
S14A2	4,3	4,6	819,4375	18,49
S14B	5,5	6,8	752,1755	30,25
S15B	21,1	20,8	139,8500	445,21
S16	27,8	36,2	26,2740	772,84
S17	65,8	72,6	1080,7118	4329,64
S18	9,4	10,7	553,4641	88,36
S19B	2,7	2,7	914,8095	7,1824
S19C	2,6	2,8	919,0488	6,8121
S24	2,5	4,2	925,7304	6,25
S25	3,6	7,3	860,0036	12,96
S26	2,9	2,1	901,5498	8,41
S29	29,4	29,0	12,4314	864,36
G1A1	8,7	9,2	586,8903	75,69
G1A2	8,5	7,1	596,6206	72,25
G3A1	32,9	32,1	0,0007	1082,41
G3A2	31,4	32,0	2,3281	985,96
G4A	9,9	9,8	530,1883	98,01
G5A5	125,8	127	8625,6136	15825,64
G5A6	127	125	8849,9517	16129
G5A7	121	125	7757,0615	14641
G11B	38,0	38,1	25,7473	1444
G11C	39,2	47	39,3654	1536,64

G12A	29,8	34	9,7707	888,04
G12B	32,6	30,2	0,1062	1062,76
G13B	43,2	40,8	105,5588	1866,24
G13C	40,0	48,0	50,0440	1600
AQ1A	34,2	34,3	1,6235	1169,64
AQ3C	12,1	12,2	433,7147	146,41
AQ4B	14,5	15,2	339,5108	210,25
AQ5A	26,8	24,8	37,5256	718,24
AQ6A	26,4	27,8	42,5863	696,96
AQ6B	29,3	27,8	13,1466	858,49
AQ7A	15,7	18,6	296,7288	246,49
AQ8A	11,3	12,6	467,6760	127,69

Nota: os pares de valores em que um ou ambos dos valores apresentem como resultado " < " não foram considerados nos cálculos estatísticos

RECTA		
CORRELAÇÃO, R	**0,9975**	
INTERCEPTO, i	**0,44109**	
DECLIVE, d	**1,0143**	
	cálculos estatísticos para determinar o erro associado ao declive e intercepto (ref. [89])	
n	55	
$S_{y/x}$	2,7400	
média de x = m_x	32,9258	
soma $(x_i-m_x)^2$	78563,4443	**raíz quadrada da soma $(x_i-m_x)^2$**
soma $(x_i)^2$	138189,467	
S_d	0,0097757	**$S_d=S_{y/x}$ / sqrt[soma$(x_i-m_x)^2$] = desvio padrão para o declive**
S_i	0,4900083	**S_i=Sy/x * sqrt[(soma x_i^2)/(n*soma$(x_i-x_m)^2$) = desvio padrão para o intercepto**
graus de liberdade = n -2	53	
***t* (95%, n-2)**	2,00575	***t* de student para um nível de confiança de 95%**
***t* (99%, n-2)**	2,67182	***t* de student para um nível de confiança de 99%**
t x S_d (95%)	0,020	**erro no declive, para um nível de confiança de 95%**
t x S_i (95%)	0,98	**erro no intercepto, para um nível de confiança de 95%**
t x S_d (99%)	0,026	**erro no declive, para um nível de confiança de 99%**
t x S_i (99%)	1,3	**erro no intercepto, para um nível de confiança de 99%**

nível de confiança de 95% : ppb As(total) [EEO-ICP-GH] = (0,44 +/- 0,98) + (1,014 +/- 0,020) ppb As(total) [SW-CSV]

nível de confiança de 99%: ppb As(total) [EEO-ICP-GH] = (0,44 +/- 1,3) + (1,014 +/- 0,026) ppb As(total) [SW-CSV]

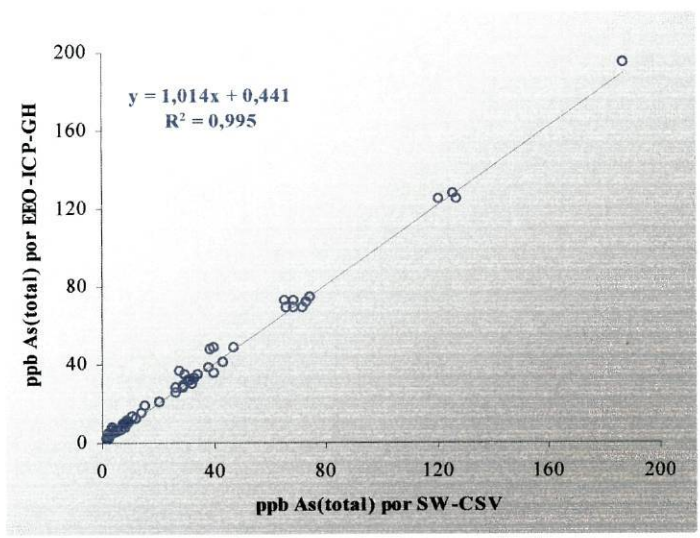


Figura A. 13 - Recta de Regressão Linear para comparação dos métodos analíticos EEO-ICP-GH e *SW-CSV* para a determinação do As(total) em diversos tipos de águas naturais.

ANEXO 8. Correlação entre as concentrações das espécies de arsénio e os restantes componentes químicos constituintes das águas naturais

Tabela A. 5 – Dados relativos às concentrações de alguns constituintes químicos das águas naturais

Tipo de Água	Código	ppb As(III)	ppb As(V)	ppb As(total)	pH	°C Temp Máx	µS/cm Condut	Alcalin	Dureza	mg/L CO2Total	mg/L Sílica	mg/L CO2Livre	mg/L CO2Total	mg/L SulfurTotal	mg/L ResSeco	mg/L Fluoreto
Águas de NASCENTE	L1A1	< 0,25	78,8	78,8	6,32	22	52	4,1	0,81		22,8	24			53,4	0,34
	L1A2	< 0,25	72,1	72,1	6,30	22	57	4,3	0,86		23,9	26			56,0	0,32
	L2	10,5	207	217	7,96	22	241	22,2	1,89		40,3	<5			181	3,2
	L3	82,1	186	268	7,98	22	242	22,2	1,84		41,2	<5			182	3,3
	L5A	< 0,25	47,6	47,6	6,36	22	108	9,1	0,78		65,3				6,1	55,5
	L5B	< 0,25	31,6	31,6	6,36	22	108	9,1	0,78		65,3				6,1	55,5
Águas Minerais SULFÚREAS	S8	1,88	-0,02	1,86	8,19	30	382	33,0	1,5	3,07	50,0	<5	3,07	6,8	272	13,2
	S9A1	1,02	2,88	3,9	8,17	30	384	33,0	1,4	3,07	50,6	<5	3,07	7,2	267	13,2
	S9A2	1,49	0,51	2,0	8,17	30	384	33,0	1,4	3,07	50,6	<5	3,07	7,2	267	13,2
	S10	2,06	1,2	3,26	8,15	30	366	32,5	1,5	3,11	50,3	<5	3,11	5,9	269	12,9
	S11	2,47	4,67	7,14	8,24	50	522	31,0	1,4	2,81	86,2	<5	2,81	18,8	373	17,4
	S12	1,48	4,24	5,72	8,25	50	526	30,5	1,4	2,70	85,8	<5	2,70	19,4	572	17,3
	S13	< 0,25	< 1,25	< 1,25	8,57	23	957	35,8	1,2	3,02	64,4		3,02	49,4	627	17,9
	S14	< 0,25	4,33	4,33	8,50	23	844	32,8	0,98	2,62	65,1		2,62	41,5	547	15,6
	S19	2,87	-0,19	2,68	8,77	34	548	31,6	0,70	2,72	70,8		2,72	43,3	394,6	24,0
	S25	< 0,25	3,64	3,64	8,86	69	389	23,5	0,75	1,81	72,7		1,81	24,4	293,8	17,5
	S27	< 0,25	< 1,25	< 1,25	8,72	23	603	39,1	0,95	2,86	70,2		2,86	156,8	459	18,6
Águas Minerais GASOCARBÓNICAS	G1A1	6,02	2,7	8,7	6,47	22	4,18E+03	601,4	69,1		74,6	5.78			3295	0,72
	G1A2	5,62	2,9	8,5	6,47	22	4,18E+03	601,4	69,1		74,6	5.78			3295	0,72
	G1B	6,53	2,3	8,8	6,47	22	4,18E+03	601,4	69,1		74,6	5.78			3295	0,72
	G3A1	32,5	-2,0	30,5	6,66	22	5,29E+03	793,5	70,3		58,7	3.23			4424	3,2
	G3A2	23,2	9,3	32,5	6,66	22	5,29E+03	793,5	70,3		58,7	3.23			4424	3,2
	G5A1	115	-9,3	106	6,64	76	2,21E+03	257,4	7,8		79,6	637			1598	7,4
	G5A2	121	-5,4	116	6,64	76	2,21E+03	257,4	7,8		79,6	637			1598	7,4
	G5A4	105	7,7	113	6,64	76	2,21E+03	257,4	7,8		79,6	637			1598	7,4
	G5A5	128	-2,2	126	6,64	76	2,21E+03	257,4	7,8		79,6	637			1598	7.4
	G5A6	124	5,6	129	6,64	76	2,21E+03	257,4	7,8		79,6	637			1598	7,4
	G5A7	69	80,96	150	6,64	76	2,21E+03	257,4	7,8		79,6	637			1598	7,4
	G7	< 0,25	< 1,25	< 1,25	6,24	22	2,52E+03	324,3	45,6		29,2	2,35			1911	0,64
	G8	< 0,25	< 1,25	< 1,25	6,30	22	2,76E+03	351,5	46,6		33,2	2,52			2097	0,96
	G9	0,36	< 1,25	< 1,25	6,27	22	3,04E+03	386,1	44,6		26,7	2,87			2306	0,99
	G11	25,8	13,4	39,2	6,21	22	1,83E+03	245,1	14,6		53,2	1,68			1412	4,2
	G12	29,8	0,0	29,8	6,35	22	1,78E+03	222,8	9,7		46,4	1,57			1327	5,4
	G13	51,4	-8,2	43,2	6,37	22	2,06E+03	272,3	19,3		48,2	1,62			1570	3,9
	G18	< 0,25	< 1,25	< 1,25	5,91	22	798	104,0	35,3		52,4	1,90			598	1.1
	G19	1,20	< 1,25	< 1,25	6,01	22	1,65E+03	222,8	81,4		74,8	4,90			1230	0,79
	G23	< 0,25	< 1,25	< 1,25	7,09	22	1,36E+03	73,0	41,2		12,6	65			871	0,30
	G24	0,40	< 1,25	< 1,25	7,12	22	1,31E+03	74,2	41,6		13,2	61			865	<0,12
	G26	< 0,25	< 1,25	< 1,25	7,24	22	5,33E+03	77,8	83,7		13,5	44			3435	---
	G28	125	17,8	143	6,33	22	2,70E+03	386,1	24,4		59,3	2.74			2178	2,9
	G29	9,75	5.95	15,7	6,12	22	1,69E+03	233,8	26,0		47,5	1.97			1318	2,2
	G30	19,0	-1.3	17,7	6,27	22	2,58E+03	352,0	20,1		53,5	2.41			2016	6,7
	G31	43,2	11,56	54,8	6,27	22	2,50E+03	349,0	47,5		63,5	2.36			1962	2.7
	G32	0,51	< 1,7	< 1,7	6,42	22	1,63E+03	207,9	55,8		65,9	1,18			1172	1,9

Tabela A.5 – Continuação

	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
Código	**Cloreto**	**Hidrogc**	**Carbon**	**HidSulf**	**Sulfato**	**Silicato**	**Fosfato**	**Nitrato**	**Nitrito**	**Oxidrilo**	**Li**	**Na**	**K**	**Mg**	**Ca**	**Fe**	**NH4**	**Mn**	**Sr**	**Aniões**	**Catiões**
L1A1	3,0	24,7			1,5		0,70	0,77	<0,02			8,4	0,82	0,50	2,2	<0,08	<0,10	<0,012		31,0	11,9
L1A2	2,9	26,2			1,6		0,71	0,74	<0.01			9,1	0,80	0,54	2,3	<0.05	<0.10	<0.012		32,5	12,7
L2	3,0	135			8,1			<0.12	<0.01			50,8	1,5	0,65	6,0	0,07	<0.10	0,049		149	59,1
L3	3,0	135			8,0			0,19	<0.01			50,8	1,5	0,66	6,1	<0.05	<0.10	0,049		149	59,1
L5A	3,5	3,2	<0.12	<0.02				68,6	0,02	0,17	1,3	<0.02	<0.10	0,049	27,5		1,02	0,05	0,08		
L5B	3,5	3,2	<0.12	<0.02				68,6	0,02	0,17	1,3	<0.02	<0.10	0,049	27,5		1,02	0,05	0,08		
S8	14,2	183	<0,5	1,1	3,1			0,22	<0,02		0,42	87,6	2,7	0,17	5,5		0,55			215	96,9
S9A1	12,1	183	<0,5	1,2	1,9			0,21	<0,02		0,39	85,1	2,5	0,17	5,5		0,52			212	94,2
S9A2	12,1	183	<0,5	1,2	1,9			0,21	<0,02		0,39	85,1	2,5	0,17	5,5		0,52			212	94,2
S10	12,8	185	<0,5	1,0	2,6			0,21	<0,02		0,44	85,1	2,5	0,25	5,5		0,49			215	94,3
S11	54,7	167	<0,5	3,1	0,9			0,33	<0,02		1,5	112	4,2	0,15	5,0		0,34			243	123
S12	54,0	161	<0,5	3,2	5,9			<0,12	<0,02		1,4	110	4,2	0,15	5,2		0,33			241	121
S13	194	181	3,9	8,1	2,0	6,7		1,3	<0,02		0,93	216	8,6	0,23	4,4		0,28			415	230
S14	162	157	2,7	6,8	5,0	5,7		1,0	<0,02		0,84	184	7,9	0,17	3,4		0,24			356	197
S19	44,7	160	5,1	7,1	12,1	10,5		0,24	<0,02		0,74	127	4,8	<0,05	2,6		0,64			264	136
S25	26,6	106,8	3,9	4,0	9,9	12,4		0,19	<0,02		0,59	87,2	3,2	<0,05	2,9		0,31			181,3	94,2
S27	58,2	170	4,8	25,8	3,8	9,5		<0,12	<0,02		1,3	141	4,8	0,10	3,7		1,05			291	152
G1A1	41,5	3669			0,9			0,19	<0.01		3,5	1039	53,4	61,3	176	7,4	<0.10	0,29	1,1	3712	1342
G1A2	41,5	3669			0,9			0,19	<0.01		3,5	1039	53,4	61,3	176	7,4	<0.10	0,29	1,1	3712	1342
G1B	41,5	3669			0,9			0,19	<0.01		3,5	1039	53,4	61,3	176	7,4	<0.10	0,29	1,1	3712	1342
G3A1	82,7	4840			1,7			0,33	<0.01		6,4	1484	109	39,8	213	2,6	0,55	0,15	1,4	4928	1857
G3A2	82,7	4840			1,7			0,33	<0.01		6,4	1484	109	39,8	213	2,6	0,55	0,15	1,4	4928	1857
G5A1	41,5	1570			32,7			0,16	<0,01		2,3	558	62,0	5,4	21,0	0,18	1,4	0,056	0,40	1652	651
G5A2	41,5	1570			32,7			0,16	<0,01		2,3	558	62,0	5,4	21,0	0,18	1,4	0,056	0,40	1652	651
G5A4	41,5	1570			32,7			0,16	<0,01		2,3	558	62,0	5,4	21,0	0,18	1,4	0,056	0,40	1652	651
G5A5	41,5	1570			32,7			0,16	<0,01		2,3	558	62,0	5,4	21,0	0,18	1,4	0,056	0,40	1652	651
G5A6	41,5	1570			32,7			0,16	<0,01		2,3	558	62,0	5,4	21,0	0,18	1,4	0,056	0,40	1652	651
G5A7	41,5	1570			32,7			0,16	<0,01		2,3	558	62,0	5,4	21,0	0,18	1,4	0,056	0,40	1652	651
G7	110	1978			<0,5			0,33	<0,02		2,3	554	47,5	28,6	137	3,2	4,6	0,116	4,7	2089	782
G8	125	2144			1,6			0,23	<0,02		2,6	628	58,5	30,0	132	3,7	4,6	0,183	4,8	2272	864
G9	141	2355			<0,5			0,21	<0,02		3,0	723	64,5	36,4	119	1,4	5,8	0,048	5,5	2497	959
G11	23,1	1495			5,8			0,22	<0,02		2,2	494	28,2	11,0	39,8	2,0	0,16	0,130	0,31	1528	578
G12	27,3	1359			16,3			<0,12	<0,02		2,0	480	34,4	5,9	28,1	1,4	0,18	0,058	0,21	1408	552
G13	28,8	1661			13,2			0,13	<0,02		2,4	535	34,4	12,0	59,3	1,3	0,18	0,073	0,38	1707	645
G18	12,1	634			4,7			0,24	<0,01		0,52	71,8	3,2	21,0	107	5,6	<0,10	0,21	1,6	652	211
G19	13,1	1359			5,9			1,1	<0,01		1,0	135	5,4	51,8	243	13,6	<0,10	0,43	4,1	1380	454
G23	214	445			98,9			8,4	<0,01		<0,03	162	5,0	30,7	115	<0,05	<0,10	<0,012	0,58	767	313
G24	213	453			95,4			7,9	<0,02		<0,03	158	5,1	30,8	115	<0,05	<0,10	<0,012	0,59	769	309
G26	1670	475			246			8,9	<0,02		0,04	963	19,6	94,0	180	<0,05	<0,012	<0,10	1,8	2400	1258
G28	32,7	2355			1,3			0,19	<0.01		4,4	762	47,0	13,6	73,9	1,8	0,25	0,15	0,52	2392	904
G29	24,5	1426			1,6			<0.12	<0.01		1,8	416	16,3	18,3	72,7	2,7	<0.10	0,41	0,72	1454	529
G30	38,0	2147			9,9			0,30	<0.01		3,0	706	50,8	11,2	58,4	2,3	0,39	0,12	0,37	2202	833
G31	17,8	2129			4,2			<0.12	<0.01		2,5	544	78,7	22,4	153	6,2	<0.10	0,57	0,62	2154	808
G32	19,3	1268			3,3			0,35	<0.01		0,93	223	8,3	26,4	176	5,9	0,68	1,88	4,3	1293	447

Tabela A. 6 – Método do Coeficiente de Correlação [89] (utilização do programa estatístico do programa computacional EXCEL)

MÉTODO DO COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO

	ppb As(III)	ppb As(V)	ppb As(total)	pH	Temp Máx	Condut	Alcalin	Dureza	Sílica	CO2livre	CO2total	SulfurTotal	ResSeco	Fluoreto
ppb As(III)	1,00000													
ppb As(V)	0,06496	1,00000												
ppb As(total	0,70988	0,74895	1,00000											
pH	-0,23802	0,09931	-0,08796	1,00000										
Temp Máx	0,04965	-0,15771	-0,07835	0,41666	1,00000									
Condut	-0,10691	-0,21686	-0,22405	-0,23101	-0,22168	1,00000								
Alcalin	0,22499	-0,26641	-0,03863	-0,52493	-0,22498	0,71354	1,00000							
Dureza	-0,19086	-0,28516	-0,32800	-0,48429	-0,30691	0,68925	0,69392	1,00000						
Sílica	0,37717	-0,20517	0,10564	0,13571	0,34480	-0,06826	0,19071	-0,16971	1,00000					
CO2Livre	0,81081	0,07795	0,77798	0,33100	0,36921	-0,46823	-0,15161	-0,54011	0,54619	1,00000				
CO2Total	0,34825	-0,47477	-0,26703	-0,67819	-0,76530	0,01372	0,75363	0,68955	-0,51425	#DIV/0!	1,00000			
SulfurTotal	-0,46322	-0,31195	-0,51581	0,59881	-0,31296	0,41484	0,57936	-0,50386	0,26555	#DIV/0!	-0,06818	1,00000		
ResSeco	0,18976	-0,31164	-0,09395	-0,45485	-0,22177	0,82258	0,92530	0,79011	0,06245	-0,15207	-0,06179	0,42070	1,00000	
Fluoreto	-0,16575	-0,00779	-0,11570	0,30892	0,18056	-0,28994	-0,43437	-0,49255	0,31745	0,79663	-0,38889	0,46483	-0,45122	1,00000
Cloreto	-0,13187	-0,12591	-0,17643	0,06758	-0,07964	0,39155	-0,07389	0,37894	-0,38357	-0,08979	-0,02985	0,29924	0,30587	-0,16747
Hidrogc	0,22813	-0,26348	-0,03448	-0,52967	-0,22656	0,71247	0,99993	0,69584	0,18552	-0,15164	0,99938	-0,07004	0,92585	-0,44260
Carbon	0,60714	-0,81388	-0,51082	0,64508	0,03929	-0,47974	0,20272	-0,40633	0,59677	#DIV/0!	0,19754	0,43281	-0,38516	0,84167
HidSulf	-0,46262	-0,31175	-0,51533	0,59738	-0,31294	0,41332	0,57984	-0,50246	0,26520	#DIV/0!	-0,06721	1,00000	0,41961	0,46368
Sulfato	0,04318	-0,08715	-0,03271	0,00292	-0,05364	0,20876	-0,17264	0,27742	-0,39001	0,13246	-0,68719	0,10499	0,18614	-0,15039
Silicato	0,31314	-0,07687	0,11342	0,99845	0,79972	-0,95293	-0,57972	-0,78894	0,97080	#DIV/0!	-0,65948	-0,01990	-0,93547	0,45827
Nitrato	-0,17207	0,08725	-0,05235	-0,16177	-0,11144	-0,12800	-0,24044	-0,14194	0,01327	-0,15541	0,09541	0,72193	-0,24569	0,84359
Li	0,35217	0,05684	0,34211	-0,46526	-0,18553	0,60781	0,91935	0,41240	0,22549	-0,08160	-0,14315	0,48033	0,80709	-0,30677
Na	0,24193	-0,26962	-0,02991	-0,48225	-0,22753	0,80395	0,92954	0,66427	0,13381	-0,05915	0,03180	0,46090	0,98424	-0,39307
K	0,48573	-0,22393	0,16259	-0,53203	-0,15866	0,49809	0,87227	0,43617	0,25507	0,29061	-0,07276	0,39118	0,83175	-0,35494
Mg	-0,23195	-0,27628	-0,35063	-0,36792	-0,24270	0,70488	0,57628	0,94568	-0,19124	-0,44571	0,49286	-0,54614	0,75590	-0,45828
Ca	-0,19303	-0,28277	-0,32776	-0,52126	-0,31948	0,64983	0,70690	0,98613	-0,13841	-0,55954	0,69209	-0,48158	0,75968	-0,43128
Fe	-0,52889	-0,22921	-0,56594	-0,47200	-0,17800	0,29701	0,26663	0,78662	0,19922	-0,52847	#DIV/0!	#DIV/0!	0,21374	-0,62483
NH4	0,01294	-0,01440	0,00697	-0,24196	-0,10142	-0,16975	0,23745	0,18905	-0,34284	0,06988	0,28696	0,68244	0,24968	-0,12798
Mn	-0,26712	-0,16524	-0,29761	-0,20876	-0,08461	0,01015	0,05291	0,40258	0,14205	-0,28526	#DIV/0!	#DIV/0!	0,02684	-0,17836
Sr	-0,43263	-0,26350	-0,49547	-0,27861	-0,11585	-0,08779	0,12808	0,51496	-0,32395	-0,36799	#DIV/0!	#DIV/0!	0,15034	-0,31427
Aniões	0,17699	-0,27629	-0,07732	-0,56669	-0,26748	0,78582	0,97430	0,76233	0,12803	-0,17125	0,17491	0,43370	0,98490	-0,49550
Catiões	0,17992	-0,28631	-0,08243	-0,53130	-0,25978	0,80904	0,94067	0,76256	0,09548	-0,14512	0,04461	0,45736	0,99788	-0,46685
Mintotal	0,18265	-0,28142	-0,07719	-0,55580	-0,26148	0,79144	0,96777	0,76071	0,13069	-0,15625	0,07996	0,44981	0,98956	-0,48231

Tabela A.6 - Continuação

MÉTODO DO COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO

	Cloreto	Hidrogc	Carbon	HidSulf	Sulfato	Silicato	Nitrato	Li	Na	K	Mg	Ca	Fe	NH4	Mn	Sr	Aniões	Catiões	Mintotal
ppb As(III)																			
ppb As(V)																			
ppb As(total)																			
pH																			
Temp Máx																			
Condut																			
Alcalin																			
Dureza																			
Sílica																			
CO2Livre																			
CO2Total																			
SulfurTotal																			
ResSeco																			
Fluoreto																			
Cloreto	1,00000																		
Hidrogc	-0,07229	1,00000																	
Carbon	-0,61933	0,15995	1,00000																
HidSulf	0,29766	-0,06908	0,43300	1,00000															
Sulfato	0,89218	-0,16961	0,37691	0,10375	1,00000														
Silicato	-0,93259	-0,68648	0,60479	-0,01917	0,72361	1,00000													
Nitrato	0,02213	-0,24620	-0,56013	0,72173	0,85782	-0,91664	1,00000												
Li	-0,20933	0,91708	0,25766	0,48044	-0,32655	-0,33058	-0,15482	1,00000											
Na	0,23116	0,92934	-0,41103	0,45937	0,12223	-0,93620	-0,02792	0,87367	1,00000										
K	-0,03965	0,87270	-0,54312	0,38950	-0,06135	-0,96055	-0,22904	0,87885	0,87409	1,00000									
Mg	0,57005	0,57817	-0,46682	-0,54636	0,46226	-0,74125	-0,11998	0,26294	0,63219	0,31622	1,00000								
Ca	0,27086	0,70831	-0,26107	-0,48000	0,17761	-0,65272	-0,08341	0,44771	0,64242	0,45853	0,88256	1,00000							
Fe	-0,24894	0,26671	#DIV/0!	#DIV/0!	-0,48138	#DIV/0!	-0,09681	-0,06044	0,03726	-0,19906	0,75566	0,77752	1,00000						
NH4	0,33714	0,23759	0,75109	0,68344	-0,09007	0,31796	-0,01388	0,19314	0,24950	0,35116	0,26458	0,15896	-0,16933	1,00000					
Mn	-0,19434	0,05404	#DIV/0!	#DIV/0!	-0,28026	#DIV/0!	-0,11976	-0,17036	-0,13577	-0,22461	0,26597	0,44244	0,46290	-0,16195	1,00000				
Sr	0,10132	0,12987	#DIV/0!	#DIV/0!	-0,15115	#DIV/0!	-0,24207	-0,02153	-0,07153	-0,09625	0,38856	0,54496	0,39692	0,68039	0,38302	1,00000			
Aniões	0,13414	0,97457	-0,35761	0,43234	0,03685	-0,92896	-0,04931	0,87741	0,97725	0,86131	0,68886	0,75824	0,24719	0,26174	-0,01013	0,06097	1,00000		
Catiões	0,24766	0,94088	-0,41240	0,45585	0,13947	-0,93819	0,02229	0,84628	0,98922	0,85426	0,71550	0,74606	0,18865	0,26989	-0,04284	0,04601	0,99214	1,00000	
Mintotal	0,16058	0,96799	-0,37702	0,44841	0,06031	-0,93335	-0,03659	0,87320	0,98213	0,86251	0,69383	0,75356	0,23324	0,26063	-0,01714	0,05247	0,99946	0,99548	1,00000

Tabela A. 7 – Determinação da significância, ou não, da correlação com base no *t*-teste (se $t_{calculado} = |r| \sqrt{(n-2)} / \sqrt{(1-r^2)} > t_{tabelado}$ existe uma correlação significativa) [89].

Correlação com As(III)	r	nº pares	(two tailed, n-2, 95%) t calculado	t teórico	correlação significativa	Correl. com As(V)	r	nº pares	(two tailed, n-2, 95% t calculado	t teórico	correlação significativa	Correl. com As(total)	r	nº pares	(two tailed, n-2, 95%) t calculado	t teórico	correlação significativa
ppb As(V)	0,065	44	0,42	2,02	não	ppb As(III)	0,065	44	0,42	2,02	não	ppb As(III)	0,710	44	6,53	2,02	sim
ppb As(total)	0,710	44	6,53	2,02	sim	ppb As(total)	0,749	44	7,32	2,02	sim	ppb As(V)	0,749	44	7,32	2,02	sim
pH	-0,238	44	1,59	2,02	não	pH	0,099	44	0,65	2,02	não	pH	-0,088	44	0,57	2,02	não
Temp Máx	0,050	44	0,32	2,02	não	Temp Máx	-0,158	44	1,04	2,02	não	Temp Máx	-0,078	44	0,51	2,02	não
Condut	-0,107	44	0,70	2,02	não	Condut	-0,217	44	1,44	2,02	não	Condut	-0,224	44	1,49	2,02	não
Alcalin	0,225	44	1,50	2,02	não	Alcalin	-0,266	44	1,79	2,02	não	Alcalin	-0,039	44	0,25	2,02	não
Dureza	-0,191	44	1,26	2,02	não	Dureza	-0,285	44	1,93	2,02	não	Dureza	-0,328	44	2,25	2,02	sim
Sílica	0,377	44	2,64	2,02	sim	Sílica	-0,205	44	1,36	2,02	não	Sílica	0,106	44	0,69	2,02	não
CO2Livre	0,811	29	7,20	2,05	sim	CO2Livre	0,078	29	0,41	2,05	não	CO2Livre	0,778	29	6,43	2,05	sim
CO2Total	0,348	11	1,11	2,26	não	CO2Total	-0,475	11	1,62	2,26	não	CO2Total	-0,267	11	0,83	2,26	não
SulfurTotal	-0,463	11	1,57	2,26	não	SulfurTotal	-0,312	11	0,98	2,26	não	SulfurTotal	-0,516	11	1,81	2,26	não
ResSeco	0,190	44	1,25	2,02	não	ResSeco	-0,312	44	2,13	2,02	sim	ResSeco	-0,094	44	0,61	2,02	não
Fluoreto	-0,166	43	1,08	2,02	não	Fluoreto	-0,008	43	0,05	2,02	não	Fluoreto	-0,116	43	0,75	2,02	não
Cloreto	-0,132	44	0,86	2,02	não	Cloreto	-0,126	44	0,82	2,02	não	Cloreto	-0,176	44	1,16	2,02	não
Hidrogc	0,228	44	1,52	2,02	não	Hidrogc	-0,263	44	1,77	2,02	não	Hidrogc	-0,034	44	0,22	2,02	não
Carbon	0,607	5	1,32	3,18	não	Carbon	-0,814	5	2,43	3,18	não	Carbon	-0,511	5	1,03	3,18	não
HidSulf	-0,463	11	1,57	2,26	não	HidSulf	-0,312	11	0,98	2,26	não	HidSulf	-0,515	11	1,80	2,26	não
Sulfato	0,043	42	0,27	2,02	não	Sulfato	-0,087	42	0,55	2,02	não	Sulfato	-0,033	42	0,21	2,02	não
Silicato	0,313	5	0,57	3,18	não	Silicato	-0,077	5	0,13	3,18	não	Silicato	0,113	5	0,20	3,18	não
Nitrato	-0,172	42	1,10	2,02	não	Nitrato	0,087	42	0,55	2,02	não	Nitrato	-0,052	42	0,33	2,02	não
Li	0,352	40	2,32	2,02	sim	Li	0,057	40	0,35	2,02	não	Li	0,342	40	2,24	2,02	sim
Na	0,242	42	1,58	2,02	não	Na	-0,270	42	1,77	2,02	não	Na	-0,030	42	0,19	2,02	não
K	0,486	42	3,51	2,02	sim	K	-0,224	42	1,45	2,02	não	K	0,163	42	1,04	2,02	não
Mg	-0,232	42	1,51	2,02	não	Mg	-0,276	42	1,82	2,02	não	Mg	-0,351	42	2,37	2,02	sim
Ca	-0,193	44	1,27	2,02	não	Ca	-0,283	44	1,91	2,02	não	Ca	-0,328	44	2,25	2,02	sim
Fe	-0,529	26	3,05	2,06	sim	Fe	-0,229	26	1,15	2,06	não	Fe	-0,566	26	3,36	2,06	sim
NH4	0,013	35	0,07	2,03	não	NH4	-0,014	35	0,08	2,03	não	NH4	0,007	35	0,04	2,03	não
Mn	-0,267	29	1,44	2,05	não	Mn	-0,165	29	0,87	2,05	não	Mn	-0,298	29	1,62	2,05	não
Sr	-0,433	29	2,49	2,05	sim	Sr	-0,263	29	1,42	2,05	não	Sr	-0,495	29	2,96	2,05	sim
Aniões	0,177	42	1,14	2,02	não	Aniões	-0,276	42	1,82	2,02	não	Aniões	-0,077	42	0,49	2,02	não
Catiões	0,180	42	1,16	2,02	não	Catiões	-0,286	42	1,89	2,02	não	Catiões	-0,082	42	0,52	2,02	não
Mintotal	0,183	42	1,17	2,02	não	Mintotal	-0,281	42	1,85	2,02	não	Mintotal	-0,077	42	0,49	2,02	não

GLOSSÁRIO

ADN Ácido desoxirribonucleíco; suporte material dos caracteres hereditários, estando inscritas na estrutura da molécula, segundo um código particular, todas as informações que definem um ser vivo.

Anemia Doença devida à falta de glóbulos vermelhos no sangue, cujas causas podem ser uma grande perda de sangue, falta de ferro na dieta alimentar, destruição exagerada de glóbulos vermelhos ou a sua deficiente produção pela medula óssea.

Angiosarcoma Tumor maligno do tecido conjuntivo do sistema vascular sanguíneo.

Apoproteína Parte proteíca de uma molécula ou complexo constituido por uma proteína ligada a uma, ou mais, molécula não proteíca.

Aquícludo Zona na terra que se encontra saturada de água mas não é suficientemente permeável para fornecer água às nascentes ou furos.

Aquífero Corpo de rocha permeável ou regolito através do qual a água subterrânea se move.

Arenito Rocha detrítica cujos grãos se encontram consolidados por um cimento, apresentando a maioria dos grãos um diâmetro entre 0,06 a 2,0 mm.

Arteriosclerose Endurecimento das túnicas arteriais.

Ateroma Lesão da parede interna de uma artéria sob a forma de uma placa constituída pelo depósito de colesterol, com posterior degenerescência das zonas afectadas.

Aterosclerose (Depósito de gordura + esclerose). Aumento de espessura e perda de elasticidade das paredes internas das artérias, acompanhados de formação de ateromas.

ATP Trifosfato de adenosina

ATPase Enzima responsável pela hidrólise do ATP, sendo activada pelo Mg^{2+}.

Calcário Rocha sedimentar composta essencialmente por carbonato de cálcio, resultando por vezes da aglutinação de fragmentos de conchas.

Cancerígeno Ou carcinogéneo; que produz cancro.

Carcinoma Tumor maligno que se desenvolve nos tecidos epiteliais, tais como a membrana que envolve os pulmões (pleura) e o estômago.

Caulinite $Al_2Si_2O_5(OH)_4$. Mineral filossilicatado pertencente ao grupo das micas e dos minerais de argila.

Ceratose Hipertrofia da epiderme, da qual resultam calosidades.

Ciclo Hidrológico Sistema movido pela energia Solar referente à circulação da água dos oceanos para a atmosfera e desta de retorno aos oceanos, quer directamente ou via solos.

Cisalhamento Deslocamento de blocos sólidos uns relativamente a outros (como o deslizamento de cartas num baralho) por acção de uma tensão.

Co-enzima Espécie que se encontra ligada à enzima e que funciona como activadora, podendo ser um ião metálico ou uma molécula orgânica complexa (por exemplo, nucleótidos ou certas vitaminas B).

Conglomerado Rocha clástica de grãos grosseiros, composta de seixos arredondados consolidados por um cimento.

Cromossomas Estruturas celulares presentes nos núcleos das células dos organismos superiores, compostas essencialmente por ADN, portadoras das informações indispensáveis às diversas funções dos organismos. O número de cromossomas de uma dada espécie é constante, mas variável entre espécies; na espécie humana existem 23 pares de cromossomas.

Diaclase Também denominada de *junta* – fractura nas rochas que, frequentemente, corta as estratificações ou outros planos de laminação e ao longo da qual o movimento foi muito reduzido.

Doença de Hodgkin Linfoma de Hodgkin. Malignidade dos tecidos linfáticos, encontrada nos nódulos linfáticos, baço, fígado e joelhos.

Doença de Wilson Degeneração hepatolenticular. Desordem de carácter hereditário em que existe uma quantidade excessiva de cobre no corpo, causando variados efeitos entre os quais doenças no fígado, rins, olhos e alterações no sistema nervoso central.

Dolomito Mineral carbonatado de cálcio e magnésio, $CaMg(CO_3)_2$. Usado também como nome da rocha sedimentar composta essencilamente, ou mesmo na totalidade, por este mineral.

Elasmobrânquios Subclasse de peixes de esqueleto cartilagíneo (não ósseo) e fendas branquiais desprovidas de opérculo

Encéfalo Parte do sistema nervoso contida no crânio e que compreende o cérebro, o cerebelo e o bolbo raquidiano.

Encefalopatia Doença do encéfalo.

Endemia Doença particular a um povo ou a uma região por motivo de uma causa local.

Enfisema pulmonar Dilatação anormal dos alvéolos pulmonares com perda de elasticidade.

Enzima Proteína com uma estrutura tri-dimensional particular que lhe confere uma elevada especificidade como catalisador bioquímico.

Epidemia Doença que ataca ao mesmo tempo e no mesmo lugar muitos indivíduos.

Epidemiologia Tratado que se ocupa de doenças epidémicas.

Epidídimo Parte do orgão reprodutor dos mamíferos que recolhe o sémen vindo dos tubos seminíferos, dentro da sua cápsula protectora.

Esclerose Endurecimento mórbido dos tecidos.

Falha Fractura produzida no terreno por um movimento geológico, em que houve deslocamento entre os lados opostos da falha.

Falha "Strike-Slip" Falha em que o deslocamento foi horizontal.

Filão Rocha resultante da consolidação de soluções residuais magmáticas nas cavidades ou fissuras das rochas eruptivas encaixantes.

Fissura Fractura nas rochas em que as paredes opostas foram afastadas entre si.

Formação Cársica Cavidades de extensão apreciável (dolinas,algares, lapiás grutas, galerias) resultantes da acção erosiva e de dissolução da água subterrânea rica em CO_2 sobre os maciços calcários.

Fractura Longa zona linear formada por um sistema de rupturas à superfície da Terra.

Glutationa Molécula ($C_{10}H_{17}N_3O_6S$) presente em todas as células, actuando como antioxidante dentro destas. Ajuda a remover do fígado espécies químicas estranhas ao organismo, como as drogas e os poluentes.

Ilite $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$, em que o Mg e o Fe substituiem parcialmente o Al na posição octaédrica. O K está presente entre camadas. Mineral filossilicatado pertencente ao grupo das micas e dos minerais de argila.

Isquemia Falta ou deficiência de circulação arterial num orgão ou numa região.

Leucopenia Redução anormal do número de leucócitos (glóbulos brancos) no sangue.

Linfócitos Ou leucócito, glóbulo branco do sangue produzido nos gânglios linfáticos, na mrdula óssea vermelha e no baço; desempenha um papel importante no sistema imunitário, na

produção e transporte de anticorpos.

Magma Solução em estado de fusão de minerais silicatados, sílica e minerais do interior da superfície terrestre, com elementos voláteis dissolvidos.

Melanoma Tumor pigmentoso, carregado de melanina.

Metabolismo Mudança da natureza molecular dos corpos; conjunto dos fenómenos químicos e físicos mediante os quais se faz a assimilação e a desassimilação das substâncias necessárias à vida, nos animais e vegetais.

Meteorização Alteração das rochas devido a processos químicos (água, complexos húmicos, etc) e mecânicos (variações de temperatura, vento, vento com partículas em suspensão, etc).

Micas Minerais de estrutura filossilicatada, entre os quais se contam a moscovite, biotite, flogopite, lepidolite, ilite, montmorilonite, caulinite, gibsite, clorite, pirofilite, crisolite e antigorite. Fazem parte dos minerais acessórios nos granitos e arenitos.

Minerais de argila Minerais aluminofilossilicatados, constituídos maioritariamente por caulinite, montmorilonite e ilite. As partículas apresentam diâmetros entre 0,1 a 1,0 μm e espessuras entre 0,002 a 0,01 μm.

Montomorolinite $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2.nH_2O$, estrutura tri-planar, em que o Mg pode substituir parcialmente o Al. O Na e o Ca podem estar presentes entrecamadas. Mineral filossilicatado pertencente ao grupo das micas e dos minerais de argila.

Nascente Fluxo de água subterrânea que emerge naturalmente à superfície da Terra.

Nascente artesiana Fluxo de água subterrânea proveniente de um aquífero confinado que emerge naturalmente à superfície da terra, usualmente através de fissuras ou ao longo de falhas geológicas.

Nascente Termal Fluxo de água subterrânea *quente* que emerge naturalmente à superfície da Terra. Se a água emergir à temperatura de ebulição a nascente é denominada *nascente fervente*.

Necrose hepatocelular Morte das células do fígado.

Neuropatia Doença dos nervos.

Oxidação abiótica A reacção de oxidação ocorre sem a intervenção de organismos vivos (geralmente, bactérias).

Parestesia Desordem nervosa caracterizada por sensações anormais e alucinações sensoriais.

Peritóneo Ou peritoneu; membrana serosa que reveste interiormente as paredes do abdómen e recobre os órgãos nele contidos.

Permeabilidade Capacidade do material para se deixar atravessar por fluídos; expressa como condutividade hidráulica. A permeabilidade varia com a viscosidade do fluido, com a pressão hidrostática e com as propriedades da rocha.

Plasma (humano) Solução aquosa de solutos orgânicos, iões inorgânicos, proteínas (albumina, globulina, fibrinogénio) que faz parte da composição do sangue (as plaquetas, eritrócitos e leucócitos são os elementos celulares que perfazem a composição do sangue).

Porosidade Proporção, em termos percentuais, entre o volume ocupado pelos poros e o volume total da rocha ou regolito. O volume dos poros compreendidos entre os grãos de uma rocha é condicionado pelo tamanho, forma e disposição dos componentes da rocha.

Regolito Fragmentos não cimentados e grãos de minerais das rochas que se encontram depositados sobre a rocha mãe, ou *camada chão* (podem ser do tipo residual ou transportado).

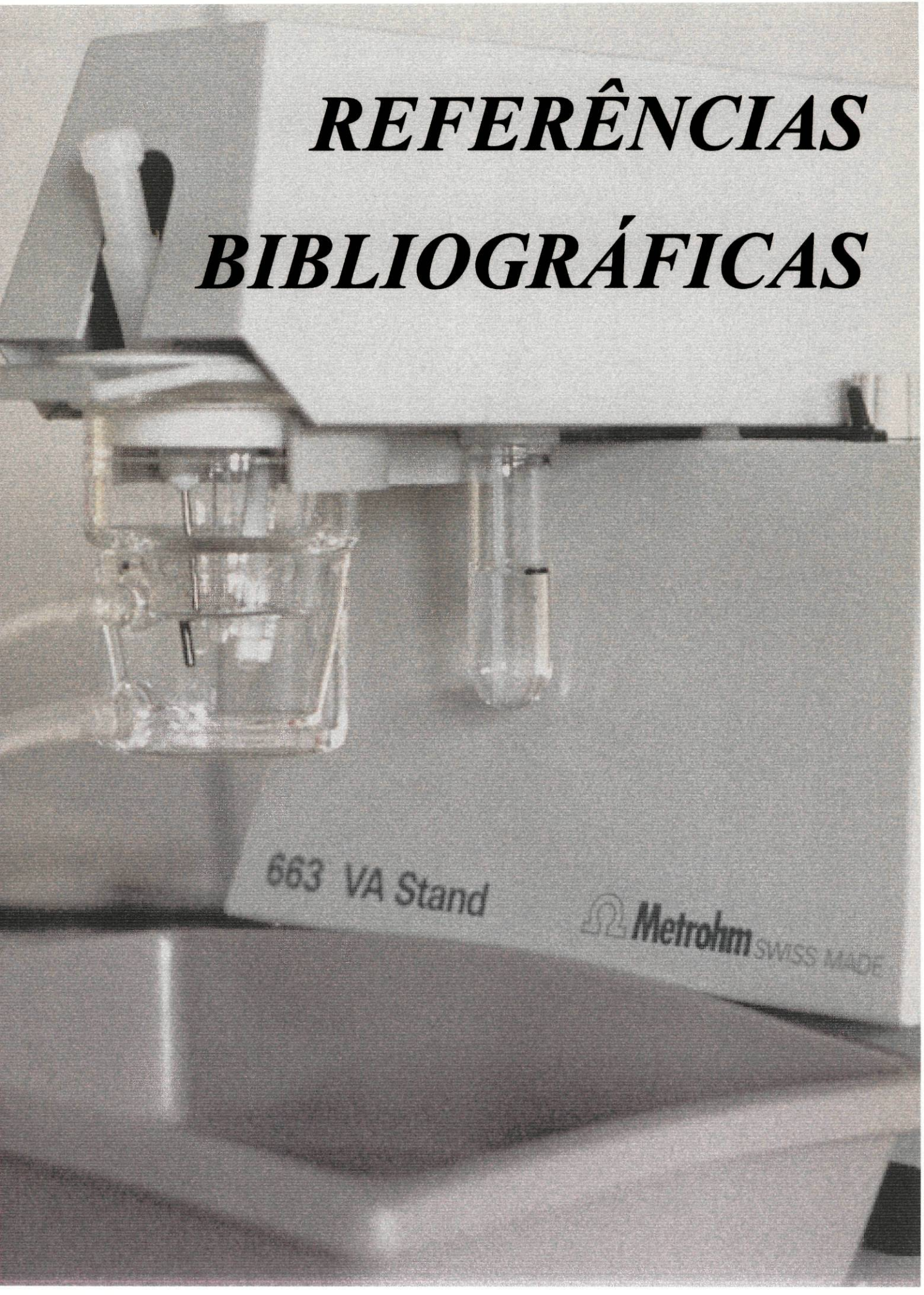
Rocha alterada Rocha que sofreu meteorização, por contacto com os agentes atmosféricos, apresentado aspecto esfarelado ou coloração diferente da original.

Rocha sã Rocha que ainda não apresenta sinais significativos de meteorização.

Sarcoma	Tumor maligno do tecido conjuntivo
Serosa	Membrana lisa e transparente que forra certas cavidades do corpo.
Siderose	Estado mórbido caracterizado pela sobrecarga de ferro em certos tecidos do organismo.
Solução residual magmática	Solução correspondente a uma fase mais avançada da consolidação do magma, cuja composição é diferente da solução inicial devido à cristalização e acumulação por gravidade dos minerais mais densos (diferenciação magmática).
Tecido conjuntivo	Tecido vivo formado por uma substância fundamental na qual estão inseridas células e certas formações especiais ou fibras e que serve de sustentação e simultaneamente de nutrição e protecção.
Teleósteos	Subclasse de peixes de esqueleto ósseo perfeito
Teratogénese	Ou teratogenia; produção de monstruosidades ou anomalias.
Teratógeno	Agente físico ou químico que provoca monstruosidades ou anomalias.
Trombocitopenia	Redução anormal do número de trombócitos (plaquetas) no sangue.

Bibliografia do Glossário

- Robinson, E. S. ROCKS AND TIME. In *BASIC PHYSICAL GEOLOGY*; John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1982; 639-663.
- Blatt, H. SEDIMENTARY PETROLOGY; 2nd ed.; W. H. Freeman: New York, 1992;487-502
- Dicionário Universal da Língua Portuguesa; 1ª ed.; Texto Editora: Portugal, 1995.
- Pesquisa na internet acedida em 5 / 11 / 2001:
  - http://content.health.msn.com/content/asset/adam_disease_wilsons_disease
  - http://content.health.msn.com/content/asset/adam_disease_hodgkins_disease
  - http://content.health.msn.com/content/asset/miller_keane_3286



REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] E. S. Robinson, ROCKS AND TIME. In *BASIC PHYSICAL GEOLOGY*; John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1982, 3-12.

[2] A. Machado, *A Água - I - Estrutura e Propriedades*; C.I.Q.(U.P.)/D.Q.F.C.P, publicação nº 98.P.O.9: Porto, 1980.

[3] G. Marsily, *A ÁGUA*; Colecção Biblioteca Básica de Ciência e Cultura; Instituto Piaget, Lisboa: 1994, 17.

[4] E. S. Robinson, GROUND WATER. In *BASIC PHYSICAL GEOLOGY*; John Wiley & Sons, Inc.: New YorK, 1982, pp. 403-424.

[5] Instituto Geológico e Mineiro (2001). *Água Subterrânea: Conhecer para Preservar o Futuro*. http://www.igm.pt/edicoes_online/diversos/agua_subterranea/indice.htm (acedida em Dezembro de 2001).

[6] Instituto Geológico e Mineiro (2000). Divisão de Recursos Hidrogeológicos e Geotérmicos. http://www.igm.pt/estatisticas/aguas/termalismo/termalbase.asp (acedida em Dezembro de 2001).

[7] Indústria Extractiva - Edição Especial 1999 Portugal, *Região Norte*; Direcção de Serviços de Planeamento e Estatística, Instituto Geológico e Mineiro.

[8] Article 9 et Annexe (III), *Journal Officiel des Communautés Européennes*, Nº L 229/4, 30.8.80.

[9] Decreto Lei nº 236/98, *Diário da República*, Série I-A, Nº 176/98 de 1 de Agosto de 1998.

[10] Norme Codex pour les Eaux Minerales Naturelles, CODEX STAN 108-1981.

[11] T. M. Florence, *Analyst*, **1986**, *111*, 489.

[12] M.N. Hughes, *THE INORGANIC CHEMISTRY OF BIOLOGICAL PROCESSES*; John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1972; chap. 1 and 9.

[13] J. Wang 5 – Applications. In *Stripping Analysis – Principles, Instrumentation and Applications*; VCH, Inc.: Florida, 1985, pp. 109-146.

[14] USEPA. *Arsenic Occurrence in Public Drinking Water Supplies*; EPA-815-R-00-023 December 2000; Office of Ground Water and Drinking Water: Washington, D.C., 2000.

[15] P. Kurttio *Arsenic and Fluoride in Well Waters – Exposure and Health Effects*; A 12 / 1999; National Public Health Institute: Finland, 1999; pp 7- 19; Academic Dissertation.

[16] National Research Council – Subcommittee on Arsenic in Drinking Water. Chemistry and Analysis of Arsenic Species in Water, Food, Urine, Blood, Hair and Nails. In *Arsenic in Drinking Water*; National Academy of Sciences: New York, 1999.

[17] National Research Council – Subcommittee on Arsenic in Drinking Water. Health Effects of Arsenic. In *Arsenic in Drinking Water*; National Academy of Sciences: New York, 1999.

[18] National Research Council – Subcommittee on Arsenic in Drinking Water. Disposition of Inorganic Arsenic. In *Arsenic in Drinking Water*; National Academy of Sciences: New York, 1999.

[19] National Research Council – Subcommittee on Arsenic in Drinking Water. Variation In Human Sensitivity. In *Arsenic in Drinking Water*; National Academy of Sciences: New York, 1999.

[20] National Research Council – Subcommittee on Arsenic in Drinking Water. Essentiality and Therapeutic Uses. In *Arsenic in Drinking Water*; National Academy of Sciences: New York, 1999.

[21] U.S.E.P.A. *Arsenic Rule Benefits Analysis: An SAB Review*; EPA-SAB-EC-01-008 August 2001; EPA Science Advisory Board Review: Washington, D.C., 2001.

[22] Eaton, A. D. *Analytical Chemistry of Arsenic in Drinking Water*; AWWA Research Foundation and American Waters Works Association: U.S.A., 1998.

[23] U.S.E.P.A. *EPA To Implement 10 ppb Standard for Arsenic in Drinking Water*; EPA 815-F-01-010 October 2001; U.S.E.P.A Office of Water: Washington, D.C., 2001.

[24] U.S.E.P.A. Arsenic and Clarifications to Compliance and New Source of Monitoring Rule: A Quick Reference Guide; EPA 816-F-01-004 January 2001; U.S.E.P.A Office of Water: Washington, D.C., 2001.

[25] U.S.E.P.A. *Arsenic in Drinking Water Rule Economic Analysis*; Chapter 3; EPA 815-R-00-026 December 2000; U.S.E.P.A Office of Ground Water and Drinking Water: Washington, D.C., 2000

[26] C. Hogue, *Chem. & Eng. News*, **2001**, *79* (21), 51.

[27] C. Hogue, *Chem. & Eng. News*, **2001**, *79* (38), 12.

[28] Eaton, A. D. Material and Methods. In *Analytical Chemistry of Arsenic in Drinking Water*; AWWA Research Foundation and American Waters Works Association: U.S.A., 1998.

[29] W. M. Mok, N. K. Shah, C. M. Wai, *Anal. Chem.*, **1986**, *58*, 110.

[30] J. Yu, C. M. Wai, *Anal. Chem.*, **1991**, *63*, 842.

[31] L. S. Cutter, G. A. Cutter, M. L. San Diego-McGlone, *Anal. Chem.*, **1991**, *63*, 1138.

[32] T. Paukert, Z. Sirotek, *Chem. Geol.*, **1993**, *107*, 133.

[33] W. H. Ficklin, *Talanta*, **1983**, *30* (5), 371.

[34] T. Yokoyama, Y. Takahashi, T. Tarutani, *Chem. Geol.*, **1993**, *103*,103.

[35] I. T. Urasa, F. Ferede, *Anal. Chim.*, **1987**, *59*, 1563.

[36] D. M. Hopkins, *J. Geochem. Explor.*, **1991**, *41*, 349.

[37] M. Thompson, B. Pahlavanpour, S. J. Walton, *Analyst*, **1978**, *103*, 568.

[38] L. Halicz, G.M. Russel, *Analyst*, **1986**, *111*, 15.

[39] C. Feldman, *Anal. Chem.*, **1979**, *51* (6), 664.

[40] L. Chiang, B. D. James, R. J. Magee, *Mikrochimica Acta (Wien)*, **1989**, *II*, 149.

[41] U. Greulach, G. Henze, *Anal. Chim. Acta*, **1995**, *306*, 217.

[42] J. Zima, C. M.G. van den Berg, *Anal. Chim. Acta*, **1994**, *289*, 291.

[43] H. Huiliang, D. Jagner, L. Renman, *Anal. Chim. Acta*, **1988**, *207*, 37.

[44] R. Ratana-ohpas, D. Jagner, F. Ma, *Electroanalysis*, **1997**, *9* (7), 570.

[45] M. Kotoucek, J. Vasicova, J. Ruzicka, *Mikrochim. Acta*, **1993**, *111*, 55.

[46] G. Forsberg, J.W. O'Laughlin, R. G. Megargle, S. R. Koirtyohann, *Anal. Chem.*, **1975**, *47*, 1586.

[47] R. S. Sadana, *Anal. Chem.*, **1983**, *55*, 304.

[48] J. Kowalska, E. Stryjewska, P. Szymanski, J. Golimowski, *Electroanalysis*, **1999**, *11* (17), 1301.

[49] G. Henze, W. Wagner, S. Sander, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **1997**, *358*, 741.

[50] F. T. Henry, T. O. Kirch, T. M. Thorpe, *Anal. Chem.*, **1979**, *51* (2), 215.

[51] D. J. Meyers, J. Osteryoung, *Anal. Chem.*, **1973**, *45*, 267.

[52] PAR *Application Note AN-117* (AN-117-2M-8/72-DW).

[53] METROHM *Application-Bulletin N° 122f*, Décembre 1979.

[54] M. A. Reed, R. J. Stolzberg, *Anal. Chem.*, **1987**, *59*, 393.

[55] W. Holak, *Anal. Chem.*, **1980**, *52*, 2189.

[56] P. Ostapczuk, *Anal. Chim. Acta*, **1993**, *273*, 35.

[57] M. A. Ferreira, A. A. Barros, *Anal. Chim. Acta.*, **2002**, *459* (1), 151.

[58] C. M. Barra, M. M. C. Santos, *Electroanalysis*, **2001**, *13* (13), 1.

[59] H. Li, R. B. Smart, Anal. *Chim. Acta*, **1996**, *325*, 25.

[60] U.S.E.P.A. *Analytical Methods Support Document For Arsenic in Drinking Water*; EPA 815-R-00-010 December 1999; U.S.E.P.A Office of Water,: Washington, D.C., 1999.

[61] W. E. Stone, J. H. Crocket, *Chem. Geol.*, **1993**, *106*, 219.

[62] T. Akagi, h. Haraguchi, *Anal. Chem.*, **1990**, *62*, 81.

[63] R. G. Schleicher, D. A. Leighty, H. L. Kahn, J. Sotera, *INSTRUMENTAL LABORATORY - Analytical Division*, Report 20 , July, 1980.

[64] M. Totland, I. Jarvis, K. E. Jarvis, *Chem. Geol.*, **1992**, *95*, 35.

[65] G. E. M. Hall, A. I. MacLaurin, J. P. Pelchat, G. Gauthier, *Chem. Geol.*, **1997**, *137*, 79.

[66] D. Beauchemin, S. S. Berman, *Anal. Chem.*, **1986**, *61*, 1857.

[67] METROHM *Application-Bulletin Nº 231/1 e* B 1 2 9 16.

[68] C. M. G. van den Berg, *Anal. Chim. Acta*, **1991**, *250*, 265.

[69] G. E. M. Hall, J.E. Vaive, *Chem. Geol.*, **1992**, *97*, 295.

[70] J. Pérez-Peña, J. Hernández-Brito, J. Herrera-Melián, C. Collado-Sanchez, C. M. G. van den Berg, *Electroanalysis*, **1994**, *6*, 1069.

[71] DIONEX, Application Note 80, 1992.

[72] M.Gelado-Caballero, J. Hernández-Brito, J. Herrera-Melián, C. Collado-Sanchez, J. Pérez-Peña, *Electroanalysis*, **1996**, *8* (11), 1065.

[73] C. C. Y. Chan, R. S. Sadana, *Anal. Chim. Acta*, **1993**, *282*, 109.

[74] M. Karakaplan, G. Henze, *Electroanalysis*, **1993**, *5*, 623.

[75] A. Economou, P. R. Fielden, Anal. *Chim.Acta*, **1993**, *273*, 27.

[76] UNICAM, Application Note, 1994.

[77] T. V. Nghi, F. Vydra, *Anal. Chim. Acta*, **1975**, *80*, 267.

[78] C. M. van den Berg, S. H. Khan, *Anal. Chim. Acta*, **1990**, *231*, 221.

[79] I. Jarvis, K. E. Jarvis, *Chem. Geol.*, **1992**, *95*, 1.

[80] R. Kalvoda, Selective *Electrode Rev.*, **1988**, *50*,127.

[81] J. Wang, 1 Introduction. In *Stripping Analysis* - Principles, Instrumentation and Applications; VCH Publishers: U.S.A., 1985.

[82] D. C. Harris, Voltammetry. In *Quantitative Chemical Analysis*,

[83] A. J. Bard, L. R. Faulkner, Controlled Potential Microelectrode Techniques – Potential Step Methods. In *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*; John Willey & Sons, Inc.: New York, 1980.

[84] T. M. Florence, Electrochemical Techniques for Trace Element Speciation in Waters. In *Trace Element Speciation: Analytical Methods and Problems*; G. E. Batley, Ed.; CRC Press, Florida: 1986.

[85] A. A. Barros, *Portug. Electr. Acta*, **1992**, *10*, 135.

[86] J. Wang, 2 Principles. In *Stripping Analysis* - Principles, Instrumentation and Applications; VCH Publishers: U.S.A., 1985.

[87] *Determination of Arsenic by Differential Pulse Polarography*; PAR-Application Brief A-6, AB A-6 – 10M – 12/76.

[88] AUTOLAB Electrochemical Instruments, *Installation and Diagnostics Guide for AUTOLAB with PGSTAT10*; Eco Chemie: Netherland, 1997.

[89] J. C. Miller, J. N. Miller, "Errors in instrumental analysis; regression and correlation", in *STATISTICS FOR ANALYTICAL CHEMISTRY*, 2nd ed.; Ellis Horwood Limited: Chichester, 1988.

[90] D. Heaton, H. C. Wang, J. Northington, *Analytical Chemistry of Arsenic in Drinking Water*; American Waters Works Association Research Foundation and American Water Works Association: U.S.A., 1998.

[91] M. Esteban, C. Ariño, I. Ruisánchez, M. S. Larrechi, F. X. Rius, *Anal. Chim. Acta*, **1994**, *285*, 193.

[92] Manual de Instruções da Metrohm, *663 VA Instructions for use 8.663.1003*.

[93] Mapa Geológico de Portugal, Instituto Geológico e Mineiro, 1998.

[94] N. Ferreira, M. Iglesias, F. Noroña, E. Pereira, A.Ribeiro, M. L. Ribeiro, Granitóides da Zona Centro Ibérica e Seu Enquadramento Geodinâmico. In *Geologia dos Granitoides y Rocas Associadas del Macizo Hespérico*; Ed. Ruedo: Madrid, 1987.

[95] R. P. Dias, J. Cabral, *Comum. Serv. Geol. Portugal*, **1989**, *Tomo 75*, 3.

[96] A. A. R. Ribeiro, R. M. S. Dias, C. J. M. Coke, J. C. C. V. Baptista, *Controle Estrutural e Geomorfológico* das Nascentes de Águas Minerais da Região de Vidago-Pedras Salgadas: DGFCUL / UTAD, 1992.

[97] Relatórios de *Planos de Exploração de Águas*, interditos a consulta pública.

[98] R. T. Nickson, J. M. McArthur, P. Ravenscroft, W. G. Burgess, K. M. Ahmed, Appl. Geochem., **2000**, *15*, 403.

[99] E. Custodio, M. R. Llamas, *Hidrologia Subterránea*, Tomo I e II; Edições Omega: Barcelona, 1976, p. 2359.

[100] A. Mateus, Actas X Semana de Geoquímica / IV Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa; Portugal, Braga: 1997, p.203.

[101] M. G. Paneli, A. Voulgaropoulos, *Electroanalysis*, **1993**, *5*, 355.

[102] R. R. Brooks, M. Hoashi, S. M. Wilson, R. Zhang, *Anal. Chim. Acta*, **1989**, *217*, 165.

[103] A. van Geen, E. Boyle, *Anal. Chem.*, **1990**, *62*, 1705.

