

ESPECIAÇÃO QUÍMICA DE ARSÊNIO INORGÂNICO NO ESTUÁRIO DA LAGUNA DOS PATOS (RS, BRASIL)

Josiane dos Santos Farias e Márcio Raimundo Milani*

Escola de Química e Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande, CP 475, 96201-900 Rio Grande – RS, Brasil

Luis Felipe Hax Niencheski e Mariele Lopes de Paiva

Instituto de Oceanografia, Universidade Federal do Rio Grande, CP 474, 96201-900 Rio Grande – RS, Brasil

Recebido em 1/11/11; aceito em 6/3/12; publicado na web em 25/6/12

CHEMICAL SPECIATION OF INORGANIC ARSENIC IN LAGUNA DOS PATOS ESTUARY (RS, BRAZIL). This study optimized and validated a method to perform chemical speciation of inorganic arsenic in water samples collected under the Monitoring Program of the Port of Rio Grande-RS in July and October 2010 from the Laguna dos Patos Estuary (RS, Brazil). The flow injection hydride generation atomic absorption spectrometry technique was employed, allowing quantification of As^{3+} and As^{5+} present in estuarine water samples. Data interpretation for results generated using the improved method for analyzing water samples collected from Laguna dos Patos Estuary was done by main components analysis.

Keywords: arsenic; speciation; flow injection hydride generation atomic absorption spectrometry.

INTRODUÇÃO

Os metais são contaminantes ambientais estáveis e persistentes, pois não podem ser degradados e nem destruídos.¹ Na natureza, os metais que ocorrem em baixas concentrações, variando entre 1 e 10^{-10} mg dm⁻³ são chamados de metais traço.² Porém, a mineração no século XX aumentou consideravelmente a concentração destes elementos no meio ambiente aquático. Cabe salientar que não somente a mineração, as fontes antrópicas, como efluentes domésticos e industriais, o uso de pesticidas são responsáveis pela introdução dos metais nos ambientes aquáticos, mas também, as fontes naturais, como o intemperismo ou fenômeno *wash-out* de solos e rochas, que resultam na introdução desses elementos nos corpos hídricos.¹

A contaminação das águas por metais traço vem chamando a atenção de pesquisadores, pois estes poluentes representam um risco em potencial à biota, devido ao seu caráter acumulativo.³

No meio ambiente, a mobilidade e a toxicidade do metal depende do estado de oxidação e da estrutura química da espécie metálica.⁴ Em particular, o estado de oxidação do arsênio desempenha um papel importante em seu comportamento ambiental e na sua toxicidade.^{5,6} O arsênio pode ocorrer na natureza em quatro estados de oxidação: As^{5+} , As^{3+} , As^0 e As^{3-} .^{3,4,7} Pode ser encontrado na atmosfera, na água, em solos, sedimentos e organismos, ocorrendo naturalmente na crosta terrestre.

Segundo Borba *et al.*,⁸ a toxicidade dos compostos de arsênio pode ser resumida na seguinte ordem: compostos de As^{3+} inorgânico > compostos de As^{5+} inorgânico > compostos de As^{3+} orgânico > compostos de As^{5+} orgânico. Os compostos de arsênio inorgânico são 100 vezes mais tóxicos do que as espécies químicas parcialmente metiladas (íon monometilarsônico (MMA) e íon dimetilarsínico (DMA)).⁹ Mesmo entre as espécies inorgânicas a toxicidade não é igual; por exemplo, a forma de arsênio trivalente (arsenito) é 60 vezes mais tóxica do que a forma oxidada pentavalente (arsenato).^{8,10,11}

No meio ambiente, a contaminação por arsênio afeta diretamente as populações humanas. Esse elemento, uma vez presente na cadeia alimentar irá desencadear vários problemas potencialmente perigosos à saúde humana, podendo levar ao óbito.¹²

O consumo de água contaminada com altos teores de arsênio tem sido a principal causa de contaminação humana por esse elemento. Os casos mais graves de intoxicação por arsênio aconteceram em Bangladesh, Bengala Ocidental e também no México, Chile e Argentina, porque pessoas consumiram água subterrânea, extraída de aquíferos em formações geológicas arseníferas.¹³

A exposição crônica ao arsênio pode causar graves problemas metabólicos aos seres humanos, tais como, hiperqueratose, câncer de pele, câncer de fígado, câncer pulmonar, câncer de bexiga, câncer de rins, distúrbios do sistema nervoso, aumento da frequência de abortos espontâneos e outras doenças graves.^{4,12-15}

Em função da sua toxicidade e possíveis impactos ambientais, continuam a ser desenvolvidas técnicas analíticas que permitam a detecção de arsênio em níveis traço. A espectrometria de absorção atômica e espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente são as técnicas mais utilizadas para a detecção de arsênio. Particularmente, a espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ETAAS) tem sido usada para determinar as concentrações de arsênio total em diferentes matrizes, por causa da sua sensibilidade e exatidão.¹⁰ No entanto, para análise de água do mar ou de águas não contaminadas por arsênio, esta técnica tem uso restrito, pois a concentração de arsênio encontrada nessas águas está abaixo do limite de detecção.¹⁰ A determinação somente é possível após uma etapa de pré-concentração e separação do analito, o que torna difícil sua utilização em análises de rotina.

Para a determinação da concentração de arsênio na faixa de alguns $\mu\text{g L}^{-1}$, técnicas automatizadas como, por exemplo, a análise por injeção por fluxo (FIA) tem atraído atenção por sua alta precisão, elevada velocidade analítica e possibilidade de inclusão de pré-tratamentos e pré-concentração do analito em linha. Os métodos empregando a técnica de injeção em fluxo são os que asseguram uso de instrumentação mais simples e de baixo custo, além de permitir a determinação rápida de diversos elementos traço em linha.¹⁰

A análise por injeção em fluxo combinada com a espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos (FI-HG-AAS) como sistema de detecção para arsênio é um acoplamento atrativo, por causa da sua simplicidade e alta sensibilidade. Quando comparado com o procedimento convencional, a FI-HG AAS apresenta os seguintes benefícios: sem perda do analito, devido à reação rápida e completa entre o metal e o hidreto gerado *in situ* (agente redutor);

*e-mail: marcMilafurg@gmail.com

máxima eficiência de transporte do hidreto do metal formado, pois este se apresenta na forma gasosa; facilidade de separação do analito da matriz, eliminando problemas que podem surgir a partir das interferências espectrais; possibilidade de especiação química, para estados de oxidação com maior cinética de reação; aumento do limite de detecção, tipicamente de 5 a 30 vezes, comparado ao método convencional.³

A legislação brasileira estabelece valores máximos permitidos apenas para a concentração total de arsênio (incluindo o arsênio na fração dissolvida e na fração particulada, sem filtração da amostra). A Resolução nº 357, de 17/3/2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), que classifica as águas superficiais, estabelece limites máximos para a concentração de arsênio total que variam de 0,01 a 0,14 mg L⁻¹, de acordo com a natureza e finalidade de uso da água. O Ministério da Saúde estabeleceu pela Portaria nº 518, de 25/3/2004, que a concentração de arsênio total presente na água para consumo humano deve ser inferior a 0,01 mg L⁻¹. Entretanto, a concentração total de arsênio não discrimina qual a concentração máxima a ser tolerada para as espécies de As³⁺ e As⁵⁺, que são as espécies mais tóxicas de arsênio.

Esse trabalho apresenta dados sobre a especiação química de arsênio inorgânico em amostras de água coletadas no estuário da Laguna dos Patos (RS, Brasil) na área de influência portuária do Porto de Rio Grande. As atividades portuárias, principalmente as operações de dragagem, podem contribuir significativamente com o aumento da concentração de arsênio inorgânico e, conseqüentemente, determinar a qualidade de suas águas. Sendo assim, foi proposta a otimização e adaptação de um método quantitativo, simples e de baixo custo baseado em trabalhos encontrados na literatura^{11,16-18} para a realização da especiação química de arsênio inorgânico.

Além disso, foi usada análise de fatores com análise dos componentes principais como ferramenta estatística para avaliar o comportamento das diferentes espécies de arsênio inorgânico com relação à concentração dos nutrientes inorgânicos dissolvidos (NO₃⁻, NO₂⁻, NH₄⁺, PO₄³⁻, P_{total} e SiO₄⁴⁻) e aos parâmetros químicos (pH, saturação de oxigênio, material em suspensão e condutividade) medidos em amostras na superfície e fundo da coluna d'água durante o inverno e a primavera de 2010.

PARTE EXPERIMENTAL

Equipamentos

As concentrações de As³⁺ e As⁵⁺ foram determinadas pela técnica FIA-HG AAS, usando espectrômetro de absorção atômica AAnalyst600 (PerkinElmer) acoplado ao sistema FIAS-100 (PerkinElmer).

As concentrações de nutrientes nas amostras de água estuarina foram determinadas utilizando um espectrofotômetro (marca GBC UV/VIS, modelo 911A). Os parâmetros químicos foram medidos utilizando um salinômetro (marca YSI, modelo 30/10 FT), pHmetro (marca Mettler Toledo, modelo MP 120), oxímetro (marca Mettler Toledo, modelo 128) e condutivímetro (marca Mettler Toledo, modelo MP 120).

Limpeza do material

A vidraria e os frascos de polietileno foram imersos em ácido nítrico 20% (v/v), durante 3 dias e, em seguida, por 1 dia em água ultrapura. Antes da imersão no ácido, todo o material foi enxaguado com água da torneira e 5 vezes com água destilada. O material foi seco em capela de fluxo laminar e embalado individualmente em sacos de polietileno.^{19,20}

Reagentes e soluções

Os padrões e reagentes utilizados durante a análise foram de grau analítico ou superior e todas as soluções aquosas foram preparadas com água ultrapura obtida a partir de osmose reversa (Milli-RO, Millipore®) seguida por troca iônica (Milli-Q, Millipore®).

Foi preparada solução estoque 100 mg L⁻¹ de As³⁺ dissolvendo-se 0,0660 g de As₂O₃ p.a (Sigma-Aldrich, Missouri, EUA) em 20 mL de solução 1 mol L⁻¹ de NaOH, neutralizada com 20 mL de solução 2 mol L⁻¹ de HCl e diluída até 1000 mL de solução a 0,6 mol L⁻¹ HCl.¹¹ A partir da solução estoque foi preparada a solução de trabalho de 5 mg L⁻¹ de As³⁺, por diluição com água ultrapura.

A solução de trabalho de 500 µg L⁻¹ de As⁵⁺ foi preparada por diluição de solução estoque 1000 mg L⁻¹, usada em espectrometria de absorção atômica (Spex Certiprep, New Jersey, EUA), com água ultrapura.

A solução tampão de citrato a 0,4 mol L⁻¹ (pH 6) foi preparada dissolvendo-se 11,764 g de citrato tri-sódio deca-hidratado em 80 mL de água ultrapura. Após a completa solubilização do sal, o pH da solução foi ajustado para 6 pela adição lenta de solução de ácido cítrico 1 mol L⁻¹.

A solução pré-redutora (5% de KI e 5% de C₆H₈O₆)¹¹ e a solução redutora (NaBH₄ 0,3% em NaOH 0,05%) foram preparadas diariamente.

Amostras de água estuarina

As amostras para a especiação de arsênio inorgânico foram coletadas ao longo da coluna d'água (superfície e fundo) em 11 estações de coleta distribuídas na Laguna dos Patos durante o inverno e a primavera de 2010, conforme a Figura 1S (material suplementar).

As amostras de água foram coletadas com auxílio de garrafa de Niskin na proa da embarcação. Uma fração da amostra foi filtrada através de membrana de acetato de celulose 0,45 µm e transferida para frasco de polietileno de 500 mL e destinada à determinação da concentração dos nutrientes inorgânicos dissolvidos (NO₃⁻, NO₂⁻, NH₄⁺, PO₄³⁻, P_{total} e SiO₄⁴⁻) pelo método colorimétrico descrito por Baumgarten *et al.*²¹

Uma segunda fração da mesma amostra que foi destinada à análise de arsênio inorgânico; imediatamente após a coleta, foi transferida para frascos de polietileno de 100 mL devidamente limpos e acondicionados em caixas de isopor, mantidas refrigeradas até a chegada ao laboratório.

No laboratório, as alíquotas para determinação de arsênio inorgânico foram filtradas através de membranas de acetato de celulose 0,20 µm e mantidas resfriadas até a realização das análises.

Procedimento para determinação das espécies inorgânicas de arsênio

O método para quantificação das espécies de As³⁺ e As⁵⁺ foi adaptado e otimizado a partir de trabalhos já publicados. Foram investigadas a influência das concentrações das soluções carregadora e redutora HCl e NaBH₄, respectivamente; o pH da solução tampão de citrato a 0,4 mol L⁻¹, o tempo de reação e o volume de HCl concentrado usado na pré-redução de As⁵⁺. No sistema de injeção em fluxo sempre foram utilizadas as vazões indicadas pelo fabricante: 10 mL min⁻¹ para HCl, 6 mL min⁻¹ para NaBH₄, 500 µL de volume da amostra e 120 rpm de velocidade da bomba peristáltica.

A determinação de As³⁺ consiste na redução das espécies de As³⁺ à arsina na presença de NaBH₄ 0,3% (m/V), HCl 3 mol L⁻¹, solução tampão de citrato a 0,4 mol L⁻¹ (pH=6; concentração final de 32 mmol L⁻¹). O As⁵⁺ foi mensurado por determinação indireta da concentração

de arsênio inorgânico total, após a redução das espécies de arsênio no estado de oxidação V para o estado de oxidação III com adição de 10% do volume final da solução de $C_6H_8O_6/KI$ (concentração final 0,5% de $C_6H_8O_6$ e 0,5% de KI), de 6% do volume final de HCl p.a. (concentração final 7,1 $mmol L^{-1}$) e tempo de reação de 60 min, utilizando as mesmas concentrações de HCl e $NaBH_4$ como descrito anteriormente para determinação de As^{3+} . A concentração de As^{5+} foi obtida pela subtração da concentração de arsênio inorgânico total pela concentração de As^{3+} .

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Validação

Após a otimização do método analítico proposto para determinação das diferentes espécies de arsênio inorgânico (As^{3+} e As^{5+}), a validação do método incluindo linearidade, limites de detecção e de quantificação, precisão e exatidão foi investigada em amostras de água salgada (salinidade 35) coletada próximo aos Molhes da Barra (Rio Grande, RS) e de água doce (salinidade 0) coletada de um lago próximo à FURG.

Para verificar a linearidade foram construídas duas curvas de calibração no intervalo de 1 a 30 $\mu g L^{-1}$. A curva de calibração para As^{3+} apresentou coeficiente de correlação (r) de 0,9999 e equação da reta $y = 0,0151[As] + 0,0052$. Para As^{5+} foi obtida uma curva de calibração com coeficiente de correlação (r) de 0,9999 e equação da reta $y = 0,0053[As] + 0,0072$.

A precisão foi expressa em termos de repetitividade, através do cálculo da estimativa do desvio-padrão relativo (RSD). As amostras foram fortificadas com 1, 8 e 30 $\mu g L^{-1}$ de As^{3+} e As^{5+} ($n = 3$). Os valores de RSD encontrados para As^{3+} nas amostras de água salgada foram 7,8; 2,2 e 2,7%. Nas amostras de água doce os valores foram 11,7; 6,3 e 1,3%. Para As^{5+} os valores de RSD encontrados na amostra de água salgada foram 5,8; 2,6 e 2,6%. Para água doce foram encontrados valores de 13,1; 3,3 e 1,9%.

O LOD e o LOQ foram estimados considerando os critérios de 3 desvios-padrões (3s) e de 10 desvios-padrões (10s), respectivamente. Para os cálculos dos respectivos LOD e LOQ, tanto para o método de determinação de As^{3+} quanto para As^{5+} , foram feitas 6 repetições de uma solução de As^{3+} e As^{5+} 1 $\mu g L^{-1}$. Os limites de detecção para As^{3+} e As^{5+} foram 0,192 e 0,313 $\mu g L^{-1}$, respectivamente. Os limites de quantificação foram 0,575 para As^{3+} e 0,939 $\mu g L^{-1}$ para As^{5+} .

A exatidão foi avaliada pelo método ou teste de adição e recuperação realizados em amostras de águas doce e salgada. Nas duas matrizes de água foram realizadas fortificações de 1, 8 e 30 $\mu g L^{-1}$ com uma solução de 1 $mg L^{-1}$ de As^{3+} e As^{5+} . Para cada nível de fortificação foram realizadas três repetições. Os resultados para as recuperações de As^{3+} nas amostras de água doce fortificadas com 1, 8 e 30 $\mu g L^{-1}$ foram 99,1; 105,0 e 94,8%. As recuperações de As^{3+} nas amostras de água salgada fortificadas com os mesmos níveis de concentração foram 87,5; 96,6 e 91,4%, respectivamente. Os valores obtidos para as recuperações de As^{5+} nas amostras de água doce fortificadas com 1, 8 e 30 $\mu g L^{-1}$ foram 79,1; 79,9 e 97,9%. Para as amostras de água salgada fortificadas com os mesmos níveis de concentração de As^{5+} foram obtidas recuperações de 114,6; 100,4 e 86,7%, respectivamente.

Especiação de arsênio inorgânico na Laguna dos Patos

A concentração de As^{3+} na primavera foi superior à concentração de As^{3+} no inverno, tanto na superfície quanto no fundo da coluna d'água na Laguna dos Patos. Já a concentração de As^{5+} no inverno foi maior que a concentração de As^{5+} encontrada na primavera, nos respectivos níveis da coluna d'água. Os resultados das concentrações

das diferentes espécies de arsênio na superfície e no fundo da coluna d'água no inverno e na primavera na Laguna dos Patos são mostrados nas Tabelas 1S e 2S (material suplementar), respectivamente.

No entanto, não se pode afirmar se a concentração encontrada está abaixo ou acima do limite estipulado pela legislação, pois a legislação brasileira contempla apenas a concentração de arsênio total e algumas legislações estrangeiras estabelecem no máximo a concentração de alguns metais na fração dissolvida, não apresentando nenhuma informação quanto à especiação química, sendo fundamental o seu conhecimento, principalmente em se tratando de metais pesados, que representam um risco em potencial ao ambiente aquático.

Determinação dos nutrientes inorgânicos dissolvidos e dos parâmetros químicos

As concentrações dos nutrientes inorgânicos dissolvidos nas amostras de água estuarina foram determinadas conforme descrito anteriormente.²¹ Os parâmetros químicos das amostras foram medidos *in situ*. Os resultados da concentração dos nutrientes inorgânicos dissolvidos e dos parâmetros químicos analisados são mostrados nas Tabelas 3S a 6S (material suplementar).

Tratamento estatístico

Os dados monitorados, nos dois níveis da coluna d'água (superfície e fundo) e nos períodos de inverno e primavera, foram tratados por análise fatorial com análise de componentes principais.

Primeiramente, os dados originais foram padronizados de modo que a média ficasse igual a 0 e o desvio padrão igual a 1. Após, os fatores foram extraídos através da análise de componentes principais (ACP) utilizando o programa computacional Statistica 7.0[®]. A escolha do número de fatores foi feita pelo critério de Kaiser.²² Além disso, foi feita a rotação dos fatores pelo método Varimax Normalizada.²³

As Tabelas 7S e 8S (material suplementar) mostram os 5 primeiros fatores importantes extraídos e os respectivos percentuais de variação explicada para a superfície e o fundo da coluna d'água no período de inverno.

De acordo com a Tabela 7S, material suplementar, os 5 primeiros fatores explicaram 83,9% da variância; segundo a Tabela 8S, os 5 fatores escolhidos apresentaram um percentual de variância de 85,3%. Esses fatores extraídos pela análise estatística possuem um percentual de explicação adequado para interpretação dos resultados gerados a partir dos dados originais. Apesar dos 5 primeiros fatores apresentarem um bom percentual de explicação segundo o critério de Kaiser, somente os 4 primeiros foram usados no tratamento estatístico dos dados da superfície e do fundo da coluna d'água no período de inverno, pois o quinto fator apresentou uma baixa contribuição na explicação dos resultados (apenas 9,8 e 13,2% de explicação da variância encontrada, respectivamente).

Cabe salientar que apenas os dois primeiros fatores foram interpretados neste estudo, pois foram os fatores que apresentaram um maior percentual de explicação da variabilidade dos dados. Esses fatores agruparam as variáveis que apresentaram uma maior variação em comum e, a partir deles, foi possível a interpretação dos dados. Além disso, foram os únicos fatores que contribuíram com a explicação do modelo construído pela análise, pois apresentaram autovalores altos. Ou seja, esses dois fatores auxiliaram na compreensão dos fenômenos que ocorreram na Laguna dos Patos nos períodos de inverno e de primavera de 2010.

As Tabelas 9S e 10S (material suplementar) apresentam os resultados dos 4 primeiros fatores extraídos para a superfície e o fundo da coluna d'água no período da primavera, os quais são os mais importantes para a interpretação dos dados. Esses fatores juntos

representaram 80,1 e 79,7% de explicação da variância encontrada, respectivamente.

Período de inverno (superfície)

O resultado da rotação dos fatores pelo método Varimax Normalizada com as cargas fatoriais das 12 variáveis para cada fator é mostrado na Tabela 1.

As variáveis que possuem uma carga fatorial de 0,5 ou mais, mostradas na Tabela 1, estão em negrito, pois essas cargas fatoriais indicam o grau de correlação entre a variável original e os fatores.

O fator 1 apresentou o maior autovalor (3,33; Tabela 7S, material suplementar) e teve uma explicação de 27,82% da variabilidade total dos dados. O fator 1 foi representado pela condutividade (0,91; $p > 0,05$). A partir desta variável foi possível interpretar o fator 1, o qual pode ser representativo da variação da salinidade, uma vez que a condutividade mede a presença de íons majoritários, sobretudo os íons Cl⁻.

O fator 2 é responsável pela explicação de 20,19% da variabilidade total dos dados. As variáveis que compartilharam esse fator foram NH₄⁺ (0,58; $p > 0,05$), PO₄³⁻ (-0,82; $p > 0,05$) e SiO₄⁴⁻ (0,80; $p > 0,05$). Sendo assim, o fator 2 pode ser representativo da ressuspensão dos sedimentos. Os aportes de NH₄⁺ e PO₄³⁻ podem estar relacionados com a ressuspensão dos sedimentos, por causa da forte hidrodinâmica apresentada no período amostral, liberando NH₄⁺ presente na água intersticial da coluna sedimentar para a coluna d'água e, também, contribuindo com a variação da concentração de PO₄³⁻ na superfície

e SiO₄⁴⁻ no processo de dissolução dos sedimentos silicosos abundantes nesta região.

Período de inverno (fundo)

Os resultados dos quatro primeiros fatores extraídos pelo método da ACP, utilizando o método de rotação Varimax Normalizada são apresentados na Tabela 2.

O fator 1 foi derivado do maior autovalor (2,68; Tabela 8S, material suplementar) e teve uma explicação de 22,36%. As variáveis que mais contribuíram neste fator foram o pH (0,87; $p > 0,05$) e NH₄⁺ (0,74; $p > 0,05$). Dessa forma, o fator 1 também pode ser representativo da ressuspensão dos sedimentos, pois este fenômeno pode ser responsável pelo aporte de NH₄⁺ para a Laguna dos Patos.

O fator 2 foi responsável pela explicação de 19,21% e foi representado apenas pela variável As³⁺ (-0,86; $p > 0,05$). Este fator pode ser representativo da falta de contaminação de As³⁺ no estuário.

Período da primavera (superfície)

Os resultados obtidos pela rotação Varimax Normalizada dos quatro primeiros fatores extraídos pela ACP são mostrados na Tabela 3.

O fator 1 foi originado do maior autovalor (4,03; Tabela 9S, material suplementar) e explicou 33,58% da variabilidade dos dados. Este fator foi representado pelas variáveis MS (material em suspensão; 0,88; $p > 0,05$), NH₄⁺ (0,80; $p > 0,05$) e As³⁺ (0,56; $p > 0,05$) e, também, pela variável saturação de O₂ (-0,68; $p > 0,05$).

Tabela 1. Principais fatores extraídos a partir dos dados originais da superfície da coluna d'água no período de inverno pelo método ACP

Variáveis	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 4	Fator 5
condutividade	0,918394	0,062848	0,083728	0,012414	-0,120863
pH	-0,176242	0,036049	0,228344	0,031525	-0,025453
saturação de O ₂	0,207299	-0,358258	0,127160	-0,664408	-0,180719
MS	-0,017606	0,146513	-0,079586	-0,615883	0,565461
NH ₄ ⁺	-0,451474	0,585383	-0,004440	-0,103568	0,157172
PO ₄ ³⁻	-0,036300	-0,824350	0,440834	0,078512	0,121685
P _{total}	0,078847	-0,242771	0,157617	0,941968	0,126156
NO ₂ ⁻	-0,209137	0,002961	0,194987	0,096755	-0,054211
NO ₃ ⁻	-0,121875	0,083599	0,035356	0,153524	0,973778
SiO ₄ ⁴⁻	0,115165	0,808753	0,209053	-0,170515	0,345845
As ³⁺	0,218829	-0,059126	-0,035992	-0,058103	0,036029
As ⁵⁺	0,080369	-0,074622	0,948101	0,110299	0,014850
% da variância explicada	27,82517	20,19193	14,28291	11,79455	9,77889

Tabela 2. Principais fatores extraídos a partir dos dados originais do fundo da coluna d'água no período de inverno pelo método ACP

Variáveis	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 4	Fator 5
condutividade	0,032616	0,160560	0,677799	-0,398463	-0,413828
pH	0,871074	-0,112527	-0,044559	-0,065814	-0,073098
saturação de O ₂	-0,199473	0,031354	-0,739697	-0,007172	-0,319060
MS	0,296875	0,192228	0,015786	0,001826	-0,262589
NH ₄ ⁺	0,748813	0,401202	0,078660	0,231812	0,330462
PO ₄ ³⁻	-0,249522	0,148564	-0,002501	-0,090390	0,189071
P _{total}	0,071635	-0,000401	0,055959	-0,165582	0,934579
NO ₂ ⁻	0,002320	0,310216	-0,002344	0,298716	0,082946
NO ₃ ⁻	-0,057368	0,196981	0,055350	-0,936864	0,159764
SiO ₄ ⁴⁻	0,069790	0,060656	0,160272	0,024585	-0,136683
As ³⁺	-0,061196	-0,864325	0,131682	0,298853	0,035569
As ⁵⁺	-0,109038	-0,169535	0,900857	0,034798	0,035659
% da variância explicada	22,36624	19,21157	16,40073	14,10182	13,18865

Tabela 3. Principais fatores extraídos a partir dos dados originais da superfície da coluna d'água no período da primavera pelo método ACP

Variáveis	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 4
condutividade	-0,008260	0,918821	-0,021312	0,205578
pH	-0,129719	0,897018	0,292260	-0,213649
saturação de O ₂	-0,680392	0,260658	0,158790	-0,047683
MS	0,887764	0,012859	0,250059	0,081874
NH ₄ ⁺	0,807052	-0,018504	-0,155455	-0,013840
PO ₄ ³⁻	0,253810	-0,010888	0,049990	0,126618
P _{total}	0,073595	0,190928	0,939125	-0,099887
NO ₂ ⁻	0,378239	-0,076303	-0,133032	0,179911
NO ₃ ⁻	0,161803	0,229766	-0,205689	0,220197
SiO ₄ ⁴⁻	0,025969	0,000635	-0,106551	0,923479
As ³⁺	0,569454	-0,325106	0,307514	-0,261041
As ⁵⁺	0,000792	0,293957	0,103176	0,215836
% da variância explicada	33,58927	21,60718	15,97405	9,01330

Sendo assim, o fator 1 pode ser representativo da ressuspensão dos sedimentos, pois as atividades portuárias, principalmente, aquelas do terminal de carga e descarga de grãos vegetais, por exemplo, podem liberar detritos de matéria orgânica que são depositados no sedimento para a coluna d'água contribuindo, assim, para o aumento da concentração de NH₄⁺ no ambiente em estudo. Além disso, existe a influência antrópica dos efluentes domésticos e industriais não tratados, que podem ser grandes fontes de NH₄⁺ e arsênio para as águas em estudo.

O fator 2 foi responsável por 21,60% da explicação da variabilidade dos dados, sendo representado por apenas duas variáveis: pH (0,89; p>0,05) e condutividade (0,91; p>0,05). Esse fator pode ser representativo da variação de salinidade no ambiente em estudo.

Período da primavera (fundo)

Os resultados dos 4 primeiros fatores extraídos pela ACP com rotação Varimax Normalizada estão na Tabela 4.

Tabela 4. Principais fatores extraídos a partir dos dados originais do fundo da coluna d'água no período da primavera pelo método ACP

Variáveis	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 4
condutividade	0,087300	0,919169	0,030252	-0,044349
pH	-0,125492	0,987677	0,037251	0,022146
saturação de O ₂	-0,155550	-0,515648	-0,469998	0,253288
MS	0,966649	-0,011799	-0,101934	0,169391
NH ₄ ⁺	0,141935	-0,334197	0,400483	-0,469586
PO ₄ ³⁻	0,077225	-0,131660	0,005493	0,133523
P _{total}	0,343106	-0,287858	0,068642	0,336377
NO ₂ ⁻	0,039299	0,024000	0,229125	0,040936
NO ₃ ⁻	0,215300	-0,041213	0,105575	0,946171
SiO ₄ ⁴⁻	-0,127704	0,267388	0,122260	-0,118978
As ³⁺	-0,170548	0,066597	0,940423	0,090485
As ⁵⁺	-0,547692	0,053045	0,202003	-0,542629
% da variância explicada	35,28386	18,25808	16,97546	9,26098

O fator 1 foi responsável pela explicação de 35,28% dos dados (maior porcentagem de explicação da variabilidade dos dados) e, além disso, foi originado do maior autovalor (4,23; Tabela 10S, material suplementar). Neste fator, as variáveis representativas foram o MS (material em suspensão; 0,96; p>0,05) e As⁵⁺ (-0,54; p>0,05). Dessa

maneira, o fator 1 pode ser representativo do carreamento do material particulado pelo estuário da Laguna dos Patos.

O fator 2 foi representado pelas variáveis pH (0,98; p>0,05), condutividade (0,91; p>0,05) e saturação de O₂ (-0,51; p>0,05) explicando 18,25% da variabilidade total dos dados. Sendo assim, o fator 2 pode ser representativo da variação de salinidade.

CONCLUSÃO

Os dados tratados estatisticamente revelaram que a concentração de arsênio na superfície da coluna d'água na primavera na Laguna dos Patos está relacionada com a concentração de NH₄⁺ e, também, com a concentração de material em suspensão, pois apresentaram uma relação significativa entre si.

Os resultados mostram que não houve nenhuma alteração significativa das concentrações de As³⁺ e de As⁵⁺ na superfície e no fundo do estuário da Laguna dos Patos, pois as concentrações destas espécies permaneceram as mesmas.

Como mencionado anteriormente, a concentração de As³⁺ foi maior na primavera do que no inverno, e a concentração de As⁵⁺ foi maior no inverno do que na primavera nos dois níveis da coluna d'água, apresentando comportamentos distintos. Dessa maneira, os resultados indicam que pode estar ocorrendo algum tipo de atividade que esteja favorecendo o aumento da concentração de As³⁺ na primavera e, também, o aumento da concentração de As⁵⁺ no inverno, havendo a necessidade de estudos mais aprofundados para se conhecer a possível fonte desta elevação da concentração de ambas as espécies inorgânicas de arsênio.

Além disso, este estudo se torna relevante dada a importância da adequação da legislação brasileira em relação à especiação química inorgânica de arsênio para estabelecer valores não apenas para a fração total de arsênio, mas também, para As³⁺ e As⁵⁺, que são as espécies inorgânicas mais tóxicas para o meio ambiente.

MATERIAL SUPLEMENTAR

No material suplementar estão a Figura 1S apresentando o mapa com as 11 estações de coleta e as Tabelas 1S a 10S. Este material está disponível em <http://quimicanova.sbq.org.br>, na forma de arquivo PDF, com acesso livre.

AGRADECIMENTOS

J. S. Farias agradece ao CNPq pela bolsa concedida, à Superintendência do Porto de Rio Grande e ao laboratório de Hidroquímica.

REFERÊNCIAS

- Silva, S. C.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade de São Paulo, Brasil, 2008.
- Niencheski, L. F. H.; Milani, I. C. B.; Milani, M. R. Em *Poliuição Marinha*; Neto, J. A. B.; Wallner-Kersanach, M.; Patchineelam, S. M., orgs.; Interciência: Rio de Janeiro, 2008, cap. 7.
- Assis, R. A.; *Tese de Doutorado*, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Brasil, 2006.
- Hung, D. Q.; Nekrassova, O.; Compton, R. G.; *Talanta* **2004**, *64*, 269.
- Cabon, J. Y.; Cabon, N.; *Anal. Chim. Acta* **2000**, *418*, 19.
- Coelho, N. M. M.; Cósme da Silva, A.; Moraes da Silva, C.; *Anal. Chim. Acta* **2002**, *460*, 227.
- Leermakers, M.; Baeyens, W.; De Gieter, M.; Smedts, B.; Meert, C.; De Bisschop, H. C.; Morabito, R.; Quevauviller, Ph.; *Trends Anal. Chem.* **2006**, *25*, 1.

8. Borba, R. P.; Coscione, A. R.; Figueiredo, B. R.; Zambello, F.; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 970.
9. Szkoda, J.; Zmudzki, J.; Grzebalska, A.; *Bull. Vet. Inst. Pulawy* **2006**, *50*, 269.
10. Barra, C. M.; Santelli, R. E.; Abrão, J. J.; de la Guardia, M.; *Quim. Nova* **2000**, *23*, 58.
11. Sigrist, M. E.; Beldoménico, H. R.; *Spectrochim. Acta, Part B* **2004**, *59*, 1041.
12. Pereira, S. F. P.; Oliveira, G. R. F.; Oliveira, J. S.; Silva, J. S.; Sousa Júnior, P. M.; *Acta Amaz.* **2009**, *39*, 953.
13. Figueiredo, B. R.; Borba, R. P.; Angélica, R. S. Em *Geologia Médica no Brasil*; Silva, C. R.; Figueiredo, B. R.; De Capitani, E. M.; Cunha, F. G., eds.; CPRM-Serviço geológico do Brasil: Rio de Janeiro, 2006, cap. 11.
14. Howard, A. G.; Arbab-Zavar, M. H.; *Analyst* **1980**, *105*, 744.
15. Mazumder, D. N.; *Indian J. Med. Res.* **2008**, *128*, 436.
16. Chanthai, S.; Suwamat, N.; Ruangviriyachai, C.; Danvirutai, P.; *ASEAN Food J.* **2007**, *14*, 181.
17. Quináia, S. P.; Rollemberg, M. C. E.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1997**, *8*, 349.
18. Quináia, S. P.; Rollemberg, M. C. E.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2001**, *12*, 37.
19. Borges, A. R.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio Grande, Brasil, 2009.
20. Milani, I. C. B.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio Grande, Brasil, 2004.
21. Baumgarten, M. G. Z.; Rocha, J. M. B.; Niencheski, L. F. H.; *Manual de análises em Oceanografia Química*, 1ª ed., Editora da Furg: Rio Grande, 1996.
22. Bezerra, F. A. Em *Análise Fatorial*; Corrar, L. J.; Paulo, E.; Filho, J. M. D., coords.; Atlas: São Paulo, 2009, cap. 2.
23. Reis, E.; *Estatística Multivariada*, 2ª ed., Edições Sílabo: Lisboa, 2001.