

OTIMIZAÇÃO DE CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PARA ANÁLISE DE ESPECIAÇÃO DE ARSÊNIO POR CG-EM

Daniela Stöhr¹, William Slominski², Edmar Martendal Dias de Souza³, Catarinie Diniz Pereira³

¹ Acadêmica do Curso de Licenciatura em Química - CCT - bolsista PIBIC/CNPq

² Acadêmico do Curso de Licenciatura em Química - CCT

³ Orientadora, Departamento de Licenciatura em Química - CCT - catarinie.pereira@udesc.br

Palavras-chave: Dimetil arsênio; Monometil arsênio.

O arsênio é um elemento químico amplamente distribuído na biosfera, sendo encontrado na atmosfera, em águas, solos, sedimentos e organismos. A toxicidade deste depende da forma química em que se apresenta, podendo ser menos tóxico, nas formas orgânicas (ácido monometilarsênico (MMA) e ácido dimetilarsênico (DMA)), ou com maior toxicidade como as espécies inorgânicas formadas por arsenato (As^{5+}) e arsenito (As^{3+}).

Para determinar o grau de toxicidade e os malefícios causados aos organismos é necessário realizar análise de especiação do elemento, ou seja, identificar as formas químicas encontradas na amostra de interesse. Uma técnica muito utilizada para realizar a separação de compostos orgânicos é a cromatografia gasosa (CG) que, quando acoplada a um equipamento de detecção como o espectrômetro de massas (EM), é capaz de determinar e quantificar espécies orgânicas em baixas concentrações.

Visto que os métodos atuais para determinação de espécies inorgânicas possuem um alto custo operacional, através do uso de reações de derivatização, com o uso de reagentes como o ácido éster metil tioglicólico (TGM), transformando-os em espécies orgânicas, faz-se possível a determinação das mesmas com uma técnica mais acessível como a cromatografia gasosa.

Objetivo

O objetivo deste trabalho foi a busca por melhores condições para derivatização de arsênio, utilizando tioglicolato de metila (TGM), a fim de realizar a especiação das diferentes formas químicas através da cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas (CG-EM).

Metodologia

Foram utilizadas soluções padrão de 10ug/L de DMA, MMA, As^{3+} e As^{5+} preparadas em água. A reação de derivatização foi realizada em triplicata e à temperatura ambiente, adicionando-se 20uL de cada padrão em frascos de 4mL, seguido pela acidificação da amostra com ácido clorídrico 0,01% (v/v) e ácido éster metil tioglicólico 2,5%(v/v). As amostras foram avolumadas para 1mL com água destilada e levadas para agitação (vórtex ou ultrassom) para realização efetiva da reação de derivatização. Em seguida foi adicionado 1 mL de solvente (hexano ou cicloexano) para extração dos analitos. A fase orgânica foi transferida para frascos de 1,5mL e injetada em um cromatógrafo gasoso com espectrômetro de massa acoplado (CG-EM).

Resultados

A partir da reação de derivatização entre o TGM e o MMA e DMA, obteve-se espécies possíveis de serem analisadas pelo CG-EM, Figura1. Contudo, não foi possível identificar as espécies inorgânicas (As^{3+} e As^{5+}) possivelmente devido ao baixo rendimento da reação de derivatização.

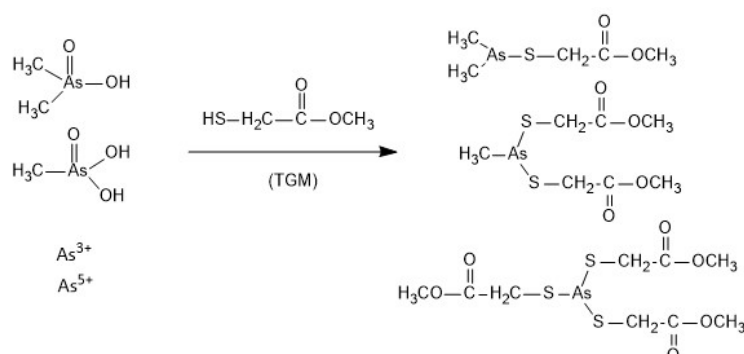


Fig. 1 Reação do DMA, MMA e espécies inorgânicas com o TGM, respectivamente.

Devido à diferença de polaridade entre os derivados, a separação cromatográfica destes se torna uma etapa sem complicações, com tempo de retenção de 6,05 minutos para o DMA e 10,13 minutos para o MMA.

A eficiência da reação foi analisada com o uso de diferentes formas de agitação no processo de derivatização, caracterizada pela área dos picos observada no espectro de massas. O uso de agitação manual não foi efetivo, visto que não foram observados picos referentes aos analitos. O uso de ultrassom à temperatura ambiente mostrou-se efetivo, sendo possível identificar os dois analitos, contudo, com o uso de temperatura observou-se a degradação do MMA. A agitação em vórtex gerou melhores resultados, sendo possível identificar os analitos com áreas em torno de 70 e 40 mil e, portanto, foi selecionada como a melhor condição. Em seguida foram realizados testes para verificar a influência do tempo de agitação. Foram estudados os tempos de 1, 2 e 4 minutos. Uma maior eficiência foi obtida com a agitação de dois minutos, visto que com o dobro de tempo a área dos picos não aumentou consideravelmente.

A temperatura de injeção da amostra no cromatógrafo gasoso também foi avaliada. Diferentes temperaturas (225, 250, 275 e 300°C) foram estudadas. A temperatura de injeção em que se obtiveram melhores resultados para ambos os analitos foi a 225°C, sendo possível observar a degradação dos analitos com o aumento da temperatura de injeção.

A melhor condição para extração dos analitos da fase orgânica, foi estudada utilizando os solventes hexano e ciclohexano, sendo que o primeiro apresentou resultados melhores e foi selecionado como extrator.

Procedeu-se a purga das amostras com gás hélio para verificar a interferência de gases reativos, visto que foi observada a formação de uma quantidade considerável de dímeros do derivatizante, contudo, a técnica não se torna viável por demandar muito tempo de execução para resultados pouco melhores.

Desta forma, conclui-se que o uso do ácido éster metil tioglicólico (TGM) como reagente derivatizante, juntamente com os parâmetros otimizados, permitiu a determinação simultânea de DMA e MMA de forma rápida e eficaz utilizando a técnica de cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas.